

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 7 月 22 日 (22.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/061180 A1

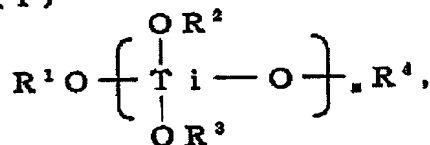
- (51) 国際特許分類⁷: D04H 1/42 千 541-0054 大阪府 大阪市 中央区南本町 1 丁目 6 番 7 号 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016752
- (22) 国際出願日: 2003 年 12 月 25 日 (25.12.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
- | | | |
|---------------|------------------------------|----|
| 特願 2003-940 | 2003 年 1 月 7 日 (07.01.2003) | JP |
| 特願 2003-2881 | 2003 年 1 月 9 日 (09.01.2003) | JP |
| 特願 2003-2880 | 2003 年 1 月 9 日 (09.01.2003) | JP |
| 特願 2003-61287 | 2003 年 3 月 7 日 (07.03.2003) | JP |
| 特願 2003-64813 | 2003 年 3 月 11 日 (11.03.2003) | JP |
| 特願 2003-64812 | 2003 年 3 月 11 日 (11.03.2003) | JP |
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 稲垣 健治 (INAGAKI, Kenji) [JP/JP]; 千 567-0006 大阪府 茨木市 耳原 3 丁目 4 番 1 号 帝人ファイバー株式会社 大阪研究センター内 Osaka (JP). 馬場 健二 (BABA, Kenji) [JP/JP]; 千 567-0006 大阪府 茨木市 耳原 3 丁目 4 番 1 号 帝人ファイバー株式会社 大阪研究センター内 Osaka (JP). 鈴木 篤 (SUZUKI, Atsushi) [JP/JP]; 千 567-0006 大阪府 茨木市 耳原 3 丁目 4 番 1 号 帝人ファイバー株式会社 大阪研究センター内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 三原 秀子 (MIHARA, Hideko); 千 100-0011 東京都 千代田区 内幸町 2 丁目 1 番 1 号 株式会社 帝人知的財産センター内 Tokyo (JP).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 帝人ファイバー株式会社 (TELJIN FIBERS LIMITED) [JP/JP];
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE,

[続葉有]

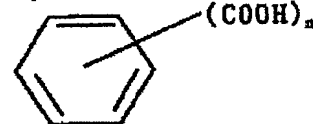
(54) Title: POLYESTER FIBER STRUCTURES

(54) 発明の名称: ポリエステル繊維構造物

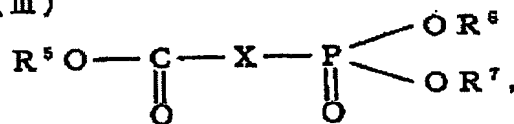
(I)



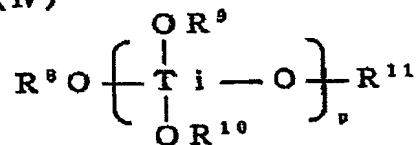
(II)



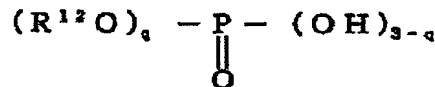
(III)



(IV)



(V)



(57) **Abstract:** Polyester fiber structures having good color tones (low b* values) and being excellent in moldability can be made from polyester fiber produced in the presence of a catalyst which comprises (1) a mixture consisting of a Ti compound component composed of one or more members selected from among titanium alkoxides of the general formula (I) and products of reaction of these alkoxides with carboxylic acids of the general formula (II) or anhydrides thereof and a P compound component consisting of a compound of the general formula (III) and/or (2) a product obtained by reacting a Ti compound component composed of one or more members selected from among titanium alkoxides of the general formula (IV) and products of reaction of these alkoxides with carboxylic acids of the general formula (II) or anhydrides thereof with a P compound component consisting of a compound of the general formula (V).

[続葉有]



DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,

TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

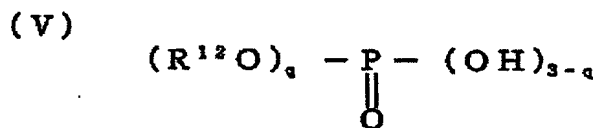
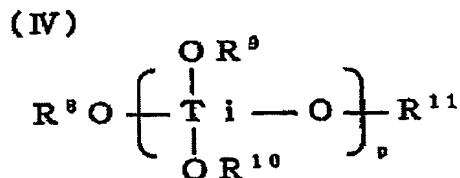
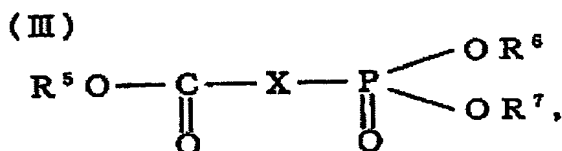
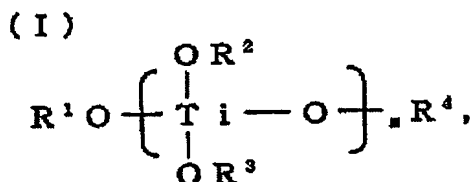
添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

良好な色調（低b*値）を有し、成形性に優れたポリエステル繊維構造物は、下記触媒の存在下で得られたポリエステル繊維から製造することができ、前記触媒は、（1）下記式（I）のチタンアルコキシド又は、それと式（II）のカルボン酸又はその無水物との反応生成物の1種以上からなるTi化合物成分と、下記式（III）のP化合物からなるP化合物成分との混合物、及び／又は（2）下記式（IV）のチタンアルコキシド又は、それと前記式（III）のカルボン酸又はその無水物との反応生成物の1種以上からなるTi化合物成分と、下記式（V）のP化合物からなるP化合物成分との反応生成物を含む。



明 細 書

ポリエステル繊維構造物

技術分野

- 5 本発明はポリエステル繊維構造物に関するものである。さらに詳しく述べるならば、良好な色調と優れた成形性とを有するポリエステル樹脂により製造されたポリエステル繊維構造物に関するものである。

背景技術

- 10 ポリエステル樹脂、特にポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート及びポリテトラメチレンテレフタレートは、その機械的、物理的、化学的性能が優れているため、繊維、フィルム、その他の成形物に広く利用されており、特に繊維構造物の用途においては、優れた機械的強度、寸法安定性などを有していることが知られている。
- 15 このような繊維構造物用のポリマーは、例えばポリエチレンテレフタレートは、通常テレフタル酸のエチレングリコールエステル及び／又はその低重合体を製造し、次いでこれを重合触媒の存在下で減圧加熱して所定の重合度になるまで反応させることによって製造されている。また、他のポリエステルも上記と同様の方法によって製造されている。
- 20 このとき、重縮合触媒の種類によっては、得られるポリエステルの品質が大きく左右されることはよく知られており、ポリエチレンテレフタレートの重縮合触媒としては、アンチモン化合物が最も広く使用されている。
- しかしながら、アンチモン化合物を使用した場合、ポリエステルの長時間にわたって連続的に熔融紡糸すると、口金孔周辺に異物（以下、単に口金異物と称することがある。）が付着堆積し、熔融ポリマー流れの曲がり現象（ペンディング）
- 25 が発生し、これが原因となって紡糸、延伸工程において毛羽、断糸あるいは繊維物性の斑などが発生するという問題がある。そして、かかるポリエステルからなるポリエステル繊維を用いてポリエステル繊維構造物を製造する際、工程安定性

が悪いという問題や得られたポリエステル繊維構造物の品質が低下するという問題があった。

このような問題を解決する手段として、チタン化合物とトリメリット酸とを反応させて得られた生成物をポリエステル製造用触媒として使用すること（例えば、特許文献1参照。）、チタン化合物と亜リン酸エステルとを反応させて得られた生成物をポリエステル製造用触媒として使用すること（例えば、特許文献2参照。）などが開示されている。確かに、これらの方法によれば、ポリエステルの熔融熱安定性はある程度向上するけれども、その向上効果は不十分であり、また得られるポリエステル樹脂の色調の改善が必要である。

さらには、チタン化合物とリン化合物との錯体をポリエステル製造用触媒とすること（例えば、特許文献3参照。）が提案されている。しかし、この方法を用いると、熔融熱安定性こそある程度は向上するけれども、この効果は十分なものではなく、得られるポリエステルの色調の改善が必要であるという問題があった。

[特許文献1]

特公昭59-46258号公報

[特許文献2]

特開昭58-38722号公報

[特許文献3]

特開平7-138354号公報

20

発明の開示

本発明の目的は、上記従来技術が有していた問題点を解消し、良好な色調（高いL値及び低いb値）を有し、高品質のポリエステル繊維から製造されたポリエステル繊維構造物を提供することにある。

本発明のポリエステル繊維構造物は、ポリエステルポリマーを主成分として含有するポリエステル繊維を含む繊維構造物であって、

該繊維構造物が、前記ポリエステル繊維を含む不織布、前記ポリエステル繊維を含む詰綿、及びポリエステル短繊維からなる主体繊維と熱接着性複合短繊維と

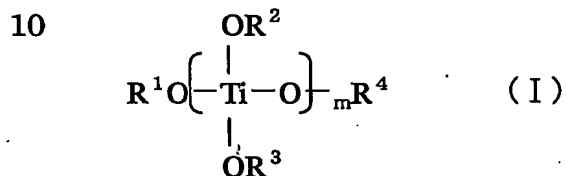
を含み該主体繊維と熱接着性複合短繊維の少なくともどちらか一方には前記ポリ
エステルポリマーが含まれる厚み5～100mmの繊維構造体からなる群より選
ばれた1種の繊維構造物であって、

前記ポリエステルポリマーが、芳香族ジカルボキシレートエステルを、触媒の
5 存在下に、重縮合して得られたものであり、

前記触媒が、下記混合物(1)及び反応生成物(2)から選ばれた少なくとも
1種を含むものであって、

前記混合物(1)が、下記成分(A)及び(B)：

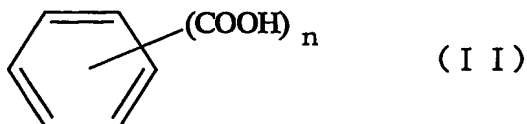
(A) (a) 下記一般式(I)：



15 [上記式(I)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ互に独立に、1～
20個の炭素原子を有するアルキル基及びフェニル基から選ばれた1種を表し、
 m は1～4の整数を表し、 m が2、3又は4の整数を表すとき、2個、3個又は
4個の R^2 及び R^3 は、それぞれ互に同一であってもよく、あるいは互いに異なっ
ていてもよい。]

20 により表されるチタンアルコキシド、及び

(b) 前記一般式(I)のチタンアルコキシドと、下記一般式(II)：

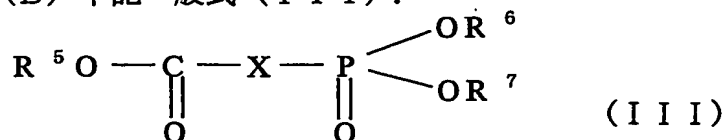


[上記式(II)中、 n は、2～4の整数を表す]

により表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物、

25 からなる群から選ばれた少なくとも1種からなるチタン化合物成分(A)と、

(B) 下記一般式(III)：



[但し、上記式 (I I I) 中、 R^5 , R^6 及び R^7 は、それぞれ他から独立に、1～4 個の炭素原子を有するアルキル基を表し、 X は、 $-CH_2-$ 基及び $-CH_2$ (Y) (但し、 Y はフェニル基を表す) から選ばれた 1 種を表す]

により表される少なくとも 1 種からなるリン化合物成分 (B) との混合物であつて、

前記混合物 (1) は、前記チタン化合物成分 (A) に含まれるチタン元素のミリモル値の、前記芳香族ジカルボキシレートエステルのミリ数値に対する比 (%) M_{Ti} 及びリン化合物成分 (B) に含まれるリン元素のミリモル値の、前記芳香族ジカルボキシレートエステルのモル数値に対する比 (%) M_p が、下記関係式 (

10 i) 及び (i i):

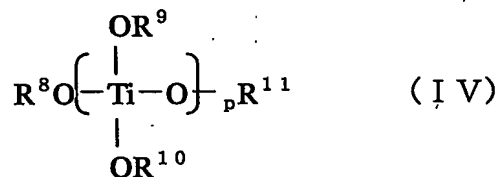
$$1 \leq M_p / M_{Ti} \leq 1.5 \quad (i)$$

$$1.0 \leq M_p + M_{Ti} \leq 1.00 \quad (i i)$$

を満足する配合量で用いられ、

前記反応生成物 (2) は、下記成分 (C) 及び (D):

15 (C) (c) 下記一般式 (I V):



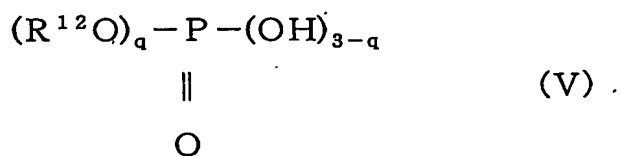
20

[上記式 (I V) 中、 R^8 , R^9 , R^{10} 及び R^{11} は、それぞれ互に独立に、1～20 個の炭素原子を有するアルキルを表し、 p は 1～3 の整数を示し、 p が 2 又は 3 であるとき、2 個又は 3 個の R^9 及び R^{10} は、それぞれ互に同一であってもよく、互に異なってもよい。]

25 により表されるチタンアルコキシド、及び

(d) 前記一般式 (I V) のチタンアルコキシドと、前記一般式 (I I) により表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物、からなる群から選ばれた少なくとも 1 種からなるチタン化合物成分 (C) と、

(D) 下記一般式 (V):



[上記式 (V) において、 R^{12} は 1 ～ 20 個の炭素原子を有するアルキル基又は
 5 6 ～ 20 個の炭素原子を有するアリール基を表し、 q は 1 又は 2 の整数を表す。]
 により表される少なくとも 1 種のリン化合物からなるリン化合物成分 (D) と、
 の反応生成物である
 ことを特徴とするポリエステル繊維構造物である。

本発明のポリエステル繊維構造物において、前記触媒用混合物 (1) の成分 (10
 A) 及び前記触媒用反応生成物 (2) の成分 (C) の各々において、チタンアル
 コキシド (a) 及びチタンアルコキシド (c) の各々と、芳香族多価カルボン酸
 またはその無水物との反応モル比が 2 : 1 ～ 2 : 5 の範囲にあることが好ましい

本発明のポリエステル繊維構造物において、前記触媒用反応生成物 (2) にお
 15 いて、成分 (D) の成分 (C) に対する反応量比が、成分 (D) に含まれるリン
 原子のモル量の成分 (C) に含まれるチタン原子のモル量の比 (P/Ti) に換
 算して、1 : 1 ～ 3 : 1 の範囲内にあることが好ましい。

本発明のポリエステル繊維構造物において、前記反応生成物 (2) 用一般式 (V)
 のリン化合物が、モノアルキルホスフェートから選ばれることが好ましい。

20 本発明のポリエステル繊維構造物において、芳香族ジカルボキシレートエステ
 ルが、芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと、アルキレングリコールエス
 テルとのエステル交換反応により製造されたものであることが好ましい。

本発明のポリエステル繊維構造物において、芳香族ジカルボン酸が、テレフタ
 ル酸、1, 2-ナフタレンジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、ジフェニル
 25 ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸から選ばれ、前記アルキレング
 リコールが、エチレングリコール、ブチレングリコール、トリメチレングリコー
 ル、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサンメチレングリコ
 ール及びドデカンメチレングリコールから選ばれることが好ましい。

本発明のポリエステル繊維構造物において、前記ポリエステルポリマーが $L^*a^*b^*$ カラー表色系（JIS Z 8729）に基づく77～85の L^* 値と、2～5の b^* とを有することが好ましい。

- 5 本発明のポリエステル繊維構造物において、前記熱接着性複合短繊維が、サイドバイサイド型構造を有していてもよいし、前記熱接着性複合短繊維が、同心又は偏心芯鞘構造を有し、その同心又は偏心芯部が前記繊維形成性熱可塑性ポリマーにより形成され、かつ同心又は偏心鞘部が熱融着性ポリマーにより形成されていてもよい。

- 10 本発明のポリエステル繊維構造物において、前記熱接着性複合短繊維を形成する繊維形成性熱可塑性ポリマーが前記ポリエステルポリマーであることが好ましい。また、前記熱接着性複合短繊維を形成する熱融着性ポリマーが、ポリウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、非弾性ポリエステル系単一重合体及び共重合体、ポリオレフィン系単一重合体及び共重合体、及びポリビニルアルコール系ポリマーから選ばれることが好ましい。

- 15 本発明のポリエステル繊維構造物において、厚み5～100mmの繊維構造体が、該繊維構造体内部において、熱接着性複合短繊維と主体繊維との接触点及び／又は熱接着性複合短繊維同士の接触点の少なくとも一部に熱固着していることが好ましい。

- 20 本発明のポリエステル繊維構造物は、食品と接触する用途に用いられてもよい。

発明を実施するための最良の形態

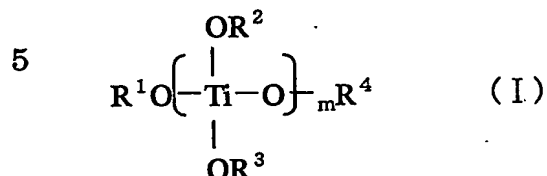
本発明のポリエステル繊維構造物は、ポリエステルポリマーを主成分として含有するポリエステル繊維を用いて形成されたものである。

- 25 前記ポリエステルポリマーは、芳香族ジカルボキシレートエステルを触媒の存在下に重縮合して製造されたものである。前記重縮合用触媒は、下記チタン化合物成分（A）とリン化合物成分（C）との混合物（1）及び下記チタン化合物成分（C）とリン化合物成分（D）との反応生成物（2）から選ばれた少なくとも

1種を含むものである。

重縮合触媒用混合物 (1) のチタン化合物 (A) は、

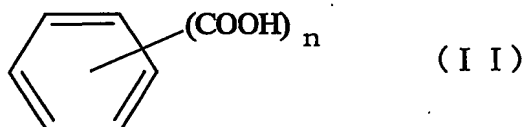
(a) 下記一般式 (I) :



10 [上記式 (I) において、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ互に独立に、1 ~ 20 個、好ましくは 1 ~ 6 個、の炭素原子を有するアルキル基及びフェニル基から選ばれた 1 種を表し、 m は 1 ~ 4、好ましくは 2 ~ 4、の整数を表し、 m が 2、3 又は 4 の整数を表すとき、2 個、3 個又は 4 個の R^2 及び R^3 は、それぞれ互に同一であってもよく、あるいは互いに異なってもよい。]

により表されるチタンアルコキシド、及び

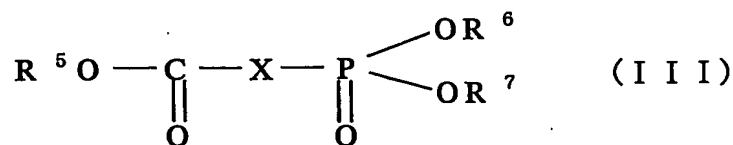
15 (b) 前記一般式 (I) のチタンアルコキシドと、下記一般式 (II) :



[上記式 (II) 中、 n は、2 ~ 4、好ましくは 3 ~ 4、の整数を表す]
により表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物、
からなる群から選ばれた少なくとも 1 種からなるものである。

20 また、重縮合触媒用混合物 (1) のリン化合物 (B) は、

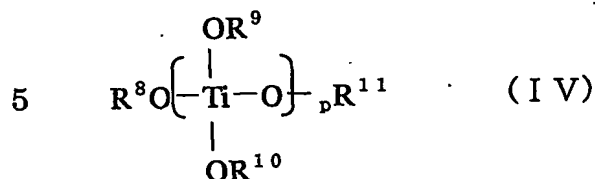
下記一般式 (III) :



25 [但し、上記式 (III) 中、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、それぞれ他から独立に、1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキル基を表し、 X は、 $-\text{CH}_2-$ 基及び $-\text{CH}_2-$ (Y) (但し、Y はフェニル基を表す) から選ばれた 1 種を表す]
により表される少なくとも 1 種からなるものである。

また、重縮合触媒用反応生成物（２）のチタン化合物成分（Ｃ）は、

（ｃ）下記一般式（ＩＶ）：



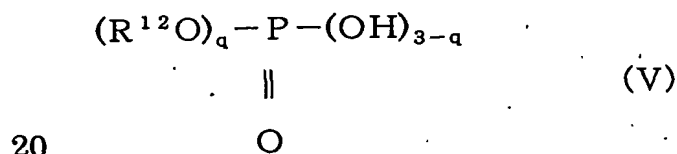
10 [上記式（ＩＶ）中、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は、それぞれ互に独立に、１～２０個、好ましくは１～６個の炭素原子を有するアルキルを表し、 p は１～３、好ましくは１～２、の整数を示し、 p が２又は３であるとき、２個又は３個の R^9 及び R^{10} は、それぞれ互に同一であってもよく、互に異なってもよい。]

により表されるチタンアルコキシド、及び

15 （ｄ）前記一般式（ＩＶ）のチタンアルコキシドと、前記一般式（ＩＩ）により表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物、
からなる群から選ばれた少なくとも１種からなるものである。

重縮合触媒用反応生成物（２）のリン化合物成分（Ｄ）は、

下記一般式（Ｖ）：



[上記式（Ｖ）において、 R^{12} は１～２０個の炭素原子を有するアルキル基又は６～２０個の炭素原子を有するアリール基を表し、 q は１又は２の整数を表す。]
により表される少なくとも１種のリン化合物からなるものである。

25 重縮合触媒として、前記チタン化合物成分（Ａ）と前記リン化合物成分（Ｂ）との混合物（１）を用いる場合、チタン化合物成分（Ａ）として用いられる一般式（Ｉ）により表されるチタンアルコキシド（ａ）、及びこのチタンアルコキシド（ａ）と、一般式（ＩＩ）により表される芳香族カルボン酸又はその無水物との反応生成物（ｂ）は、ポリエステルポリマーに対する可溶性又は親和性が高く、従って、重縮合により得られたポリエステルポリマー中にチタン化合物成分（Ａ）
30 が残留していても、その溶融紡糸の際に、紡糸口金の周辺に異物の堆積を生ず

ることがなく、このため品質の良好なポリエステルフィラメントを、高い紡糸効率で製造することが可能になる。

本発明に用いられる重縮合触媒用チタン化合物成分 (A) に用いられる一般式 (I) で表されるチタンアルコキシド (a) としては、テトライソプロポキシチタン、テトラプロポキシチタン、テトラ-*n*-ブトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラフェノキシチタン、オクタアルキルトリチタネート、及びヘキサアルキルジチタネートなどが好ましく用いられる。

本発明に用いられる重縮合触媒用チタン化合物成分 (C) に用いられる一般式 (I V) のチタンアルコキシド (c) としては、チタンテトラブトキシド、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラプロポキシド、チタンテトラエトキシドに例示されるチタンテトラアルコキシド、オクタアルキルトリチタネート、ヘキサアルキルジチタネートなどのアルキルチタネートを挙げることができるが、なかでも本発明において使用されるリン化合物成分との反応性の良好なチタンテトラアルコキシドを用いることが好ましく、特にチタンテトラブトキシドを用いることが好ましい。

また、チタンアルコキシド (a) 又は (c) と反応させる一般式 (I I) の芳香族多価カルボン酸又はその無水物は、フタル酸、トリメリット酸、ヘミメリット酸、ピロメリット酸及び、これらの無水物から選ばれることが好ましい。特に、トリメリット酸無水物を用いると、得られる反応生成物は、ポリエステルポリマーに対して高い親和性を示し、前記異物の堆積防止に有効なものである。

上記チタンアルコキシド (a) 又は (c) と、一般式 (I I) の芳香族多価カルボン酸又はその無水物とを反応させる場合には、例えば溶媒に芳香族多価カルボン酸又はその無水物を溶解し、この混合液にチタンアルコキシド (a) 又は (c) を滴下し、0～200℃の温度で少なくとも30分間加熱することが好ましい。なお、前記溶媒としては、エタノール、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ベンゼン及びキシレン等から、所望に応じて選択することが好ましい。

ここで、チタンアルコキシド (a) 又は (c) と、一般式 (I I) の一般式 (

I I) の芳香族多価カルボン酸またはその無水物との反応モル比には特に限定はないが、チタンアルコキシドの割合が高すぎると、得られるポリエステルの色調が悪化したり、軟化点が低下したりすることがあり、逆にチタンアルコキシドの割合が低すぎると重縮合反応が進みにくくなることがある。このため、チタンアルコキシド (a) 又は (c) と、一般式 (I I) の芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応モル比は、(2 : 1) ~ (2 : 5) の範囲内とすることが好ましい。

この反応によって得られる反応生成物 (b) 又は (d) はそのまま用いても良く、あるいはこれをアセトン、メチルアルコールおよび／または酢酸エチルなどで再結晶して精製した後に用いても良い。

本発明において、重縮合触媒用混合物 (1) のリン化合物成分 (B) に用いられる一般式 (I I I) のリン化合物 (ホスホネート化合物) としては、カルボメトキシメタンホスホン酸、カルボエトキシメタンホスホン酸、カルボプロポキシメタンホスホン酸、カルボブトキシメタンホスホン酸、カルボメトキシフェニルメタンホスホン酸、カルボエトキシフェニルメタンホスホン酸、カルボプロトキシフェニルメタンホスホン酸、カルボブトキシフェニルメタンホスホン酸等のホスホン酸誘導体のジメチルエステル類、ジエチルエステル類、ジプロピルエステル類、ジブチルエステル類等から選ばれることが好ましい。

一般式 (I I I) のリン化合物 (ホスホネート化合物) からなるリン化合物成分 (B) は、芳香族ジカルボキシレートエステルの重縮合反応に用いられたとき、通常の反応安定剤として使用されるリン化合物に比較して、チタン化合物成分 (A) との反応が比較的緩やかに進行するので、重縮合反応工程間の、チタン化合物成分 (A) の触媒活性の持続時間が長く、その結果、チタン化合物成分 (A) の重縮合反応系の、芳香族ジカルボキシレートエステル量に対する使用量比を小さくすることができる。。また、一般式 (I I I) のリン化合物からなるリン化合物成分 (B) を含む重縮合反応系に、多量の安定剤を添加しても、得られるポリエステルポリマーの熱安定性を低下させることがなく、またその色調を不良にすることもない。

本発明において、重縮合触媒として、混合物（１）を使用する場合、この混合物（１）は、前記チタン化合物成分（Ａ）に含まれるチタン元素のミリモル値の、前記芳香族ジカルボキシレートエステルのミリ数値に対する比（％） M_{Ti} 及びリン化合物成分（Ｂ）に含まれるリン元素のミリモル値の、前記芳香族ジカルボキシレートエステルのモル数値に対する比（％） M_p が、下記関係式（i）及び（i i）：

$$1 \leq M_p / M_{Ti} \leq 15 \quad (i)$$

$$10 \leq M_p + M_{Ti} \leq 100 \quad (i i)$$

を満足する配合量で用いられる。

- 10 比 M_p / M_{Ti} は、１以上１５以下であり、２以上１０以下であることが好ましい。比 M_p / M_{Ti} が、１未満であると、得られるポリエステルポリマーの色相が黄味をおびることがあり、また、それが１５を越えると、それによる構成された重縮合触媒による重縮合反応性が不十分になり、目的ポリエステルポリマーを得ることが困難になる。本発明において用いられる比 M_p / M_{Ti} の範囲は、従来の
- 15 Ti-P系触媒のそれに比べて比較的狭いが、このような範囲に設定することによって、従来のTi-P系触媒では得られなかった優れた効果を得ることが可能になる。

- また、和（ $M_p + M_{Ti}$ ）の値は、１０以上１００以下であり、好ましくは２０以上７０以下である。（ $M_p + M_{Ti}$ ）値が、１０未満の場合には、得られるポリエステルポリマーの繊維形成性が不十分になり、熔融紡糸工程における生産効率が不十分になり、かつ得られる繊維の性能も不十分になる。また、（ $M_p + M_{Ti}$ ）値が１００を越えると、得られるポリエステルポリマーを熔融紡糸するときに、紡糸口金周辺に少量ではあるが、異物が堆積する。一般に M_{Ti} の値は２～１５％であることが好ましく、３～１０％であることがより好ましい。

- 25 本発明において、重縮合触媒として前記反応生成物（２）が用いられるとき、リン化合物（Ｄ）に用いられる一般式（V）のリン化合物は、モノアルキルホスフェート類、例えばモノ-*n*-ブチルホスフェート、モノヘキシルホスフェート、モノドデシルホスフェート、モノラウリルホスフェート、及びモノオレイルホ

スフェートなど；モノアリアルホスフェート類、例えばモノフェニルホスフェート、モノベンジルホスフェート、モノ（４－エチルフェニル）ホスフェート、モノピフェニルホスフェート、モノナフチルホスフェート、及びモノアントリルホスフェートなど、ジアルキルホスフェート類、例えばジエチルホスフェート、ジプロピルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジラウリルホスフェート、及びジオレイルホスフェート、など；並びにジアリアルホスフェート類、例えば、ジフェニルホスフェートなどを例示することができる。なかでも、上記式（V）において n が1であるときのモノアルキルホスフェート、またはモノアリアルホスフェートを用いることが好ましい。

- 10 本発明に用いられるリン化合物成分（D）は、一般式（V）のリン化合物の2種以上の混合物であってもよく、例えばモノアルキルホスフェートとジアルキルホスフェートの混合物、モノフェニルホスフェートとジノフェニルホスフェートの混合物を、好ましい組み合わせとして挙げるができる。特に混合物中、モノアルキルホスフェートが全混合物合計質量を基準として50%以上、特に90%以上を占めるような組成とするのが好ましい。

上記チタン化合物成分（C）と上記リン化合物成分（D）との反応生成物の調整方法は、例えば両成分（C）及び（D）を混合し、グリコール中で加熱することにより製造することができる。すなわち、チタン化合物成分（C）とリン化合物成分（D）とを含有するグリコール溶液を加熱すると、グリコール溶液が白濁して両成分（C）、（D）の反応生成物として析出する。この析出物を捕集してポリエステルポリマーの製造用の触媒として用いればよい。

ここで用いることのできるグリコールとしては、得られた触媒を用いて製造するポリエステルを構成するグリコール成分と同じものを使用することが好ましい。例えば、ポリエステルがポリエチレンテレフタレートである場合にはエチレングリコール、ポリトリメチレンテレフタレートである場合には1, 3-プロパンジオール、ポリテトラメチレンテレフタレートである場合にはテトラメチレングリコールをそれぞれ用いることが好ましい。

なお、本発明の重縮合用反応生成物（2）は、チタン化合物成分（C）とリン

化合物 (D) とのグリコールの 3 者を同時に混合し、加熱する方法によっても製造することができる。しかし、加熱によりチタン化合物成分 (C) とリン化合物成分 (D) とが反応してグリコールに不溶の反応生成物が、析出するので、この析出までの反応は均一に行われることが好ましい。従って、効率よく反応析出物

5 を得るためには、チタン化合物成分 (C) とリン化合物成分 (D) とのそれぞれのグリコール溶液を予め調整し、その後、これらの溶液を混合し加熱する方法により製造することが好ましい。

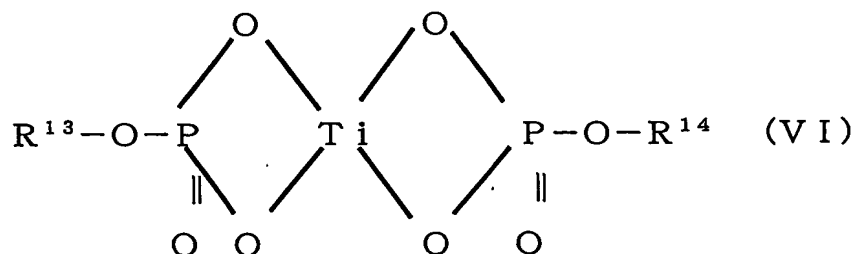
また、成分 (C) と (D) との反応温度は、50℃～200℃の温度で反応させることが好ましく、反応時間は1分間～4時間が好ましい。反応温度が余りに

10 低すぎると、反応が不十分となったり反応に過大な時間を要したりするので、均一な反応により効率よく反応析出物を得ることができる。

グリコール中で加熱反応するチタン化合物成分 (C) とリン化合物成分 (D) との配合割合は、チタン原子を基準として、リン原子のモル比率として1.0～3.0の範囲にあることが好ましく、さらに、1.5～2.5であることが好ましい。上記範囲内にある場合には、リン化合物成分 (D) とチタン化合物成分 (C) とがほぼ完全に反応し、不完全な反応物が存在しなくなるので、この反応生成物をそのまま使用しても、得られるポリエステルポリマーの色相は良好であり、また、過剰な未反応のリン化合物 (V) もほとんど存在しないので、ポリエステル重合反応性を阻害することなく生産性も高いものとなる。

15

20 本発明に用いられる、重縮合触媒用反応生成物 (2) は、下記一般式 (VI) により表される化合物を含有するものが好ましい。



(ただし、式 (VI) 中の R^{13} および R^{14} は、それぞれ独立に、前記チタン化合物成分 (C) 用チタンアルコキシドを表す一般式 (IV) における、 R^8 、 R^9 、

R^{10} 、 R^{11} およびリン化合物成分(D)用リン化合物を表す一般式(V)の R^{12} に由来し、かつ1~10個の炭素原子を有するアルキル基、または、前記リン化合物(V)の R^{12} に由来し、かつ6~12個の炭素原子を有するアリール基から選ばれた1種を表す。)

- 5 式(VI)で表されるチタン化合物とリン化合物(V)との反応生成物は、高い触媒活性を有しているので、これを用いて得られるポリエステルポリマーは、良好な色調(低いb値)を有し、アセトアルデヒド、残留金属および環状三量体の含有量は実用上十分に低く、実用上十分なポリマー性能を有する。なお、該式(VI)で表される反応生成物は50質量%以上含まれていることが好ましく、
- 10 70質量%以上含まれることがより好ましい。

- 上記反応生成物(2)の存在下に芳香族ジカルボキシレートエステルを重縮合するにあたっては、上記のようにして得た析出反応生成物(2)とグリコールとを分離することなくそのままポリエステル製造用触媒として用いことができる。また、析出反応生成物(2)を含むグリコール液から、遠心沈降処理または濾過
- 15 などの手段により析出物を分離した後、この析出反応生成物(2)を再結晶剤、例えばアセトン、メチルアルコールおよび/または水などにより再結晶して精製した後、この精製物を該触媒として用いてもよい。なお、該触媒は、固体NMRおよびXMAの金属定量分析で、その構造を確認することできる。

- 本発明で用いられているポリエステルポリマーは、上記のチタン化合物成分(A)とリン化合物(ホスホネート化合物)(B)との混合物(1)及び/又はチタン化合物成分(C)とリン化合物成分(D)との反応生成物(2)を含む触媒の存在下に芳香族ジカルボキシレートエステルを重縮合して得られる。本発明においては、芳香族ジカルボキシレートエステルが、芳香族ジカルボン酸成分と脂肪族グリコール成分からなるジエステルであることが好ましい。
- 20

- 25 ここで芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸を主とすることが好ましい。より具体的には、テレフタル酸が全芳香族ジカルボン酸成分の含量を基準として70モル%以上を占めていることが好ましい。ここでテレフタル酸以外の好ましい芳香族ジカルボン酸としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、ナフタレ

ンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸等を挙げることができる。

もう一方の脂肪族グリコール成分としては、アルキレングリコールであることが好ましく、例えば、エチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサンメチレングリコール、ドデカメチレングリコールを用いることができるが、特にエチレングリコールであることが好ましい。

本発明において、ポリエステルポリマーが、テレフタル酸とエチレングリコールからなるエチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステルであることも好ましい。ここで、前記エチレンテレフタレート繰返し単位がポリエステル中の全繰返し単位の量を基準として70モル%以上を占めていることをいう。

また本発明で用いるポリエステルポリマーは、酸成分またはジオール成分としてポリエステルを構成する成分を共重合した、共重合ポリエステルとしてもよい。

共重合カルボン酸成分としては、上記の芳香族ジカルボン酸はもちろん、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸などの二官能性カルボン酸成分又はそのエステル形成性誘導体を原料として使用することができる。また、共重合ジオール成分としては上記の脂肪族ジオールはもちろん、シクロヘキサンジメタノールなどの脂環式グリコール、ビスフェノール、ハイドロキノ

ン、2, 2-ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン類などの芳香族ジオールなどを原料として使用することができる。

さらに、トリメチン酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールメタン、ペンタエリスリトールなどの多官能性化合物を、共重合成分として共重合させ得られた共重合ポリエステルポリマーを用いることができる。

上記ポリエステルポリマー及び共重合ポリエステルポリマーは、その1種を単

独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

本発明においては、ポリエステルポリマーとして、好ましくは上記のような芳香族ジカルボン酸と脂肪族グリコールからなる芳香族ジカルボキシレートエステルの重縮合生成物が用いられる。この芳香族ジカルボキシレートエステルは、芳香族ジカルボン酸と脂肪族グリコールとのジエステル化反応により製造することもできるし、あるいは芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと脂肪族グリコールとのエステル交換反応により製造することもできる。ただし、芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルを原料とし、エステル交換反応を経由する方法とした方が、芳香族ジカルボン酸を原料としジエステル化反応させる方法に比較し、
10 重縮合反応中にリン安定剤として添加したリン化合物の飛散が少ないという利点がある。

さらに、チタン化合物成分 (A) 又は (C) の一部及び／又は全量をエステル交換反応開始前に添加し、エステル交換反応触媒と重縮合反応触媒との二つの反応用触媒として用いることが好ましい。このようにすることにより、最終的にポリエステル中のチタン化合物の含有量を低減することができる。例えばポリエチレンテレフタレートの場合、さらに具体的に述べると、テレフタル酸を主とする芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルとエチレングリコールとのエステル交換反応を、上記一般式 (I) で表されるチタンアルコキシド (a)、及び上記一般式 (I) で表されるチタンアルコキシドと上記一般式 (I I) で表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物とを反応させた生成物 (b) からなる群から選ばれた少なくとも1種を含むチタン化合物成分 (A) の存在下に行うことが好ましい。このエステル交換反応により得られた、芳香族ジカルボン酸とエチレングリコールとのジエステルを含有する反応混合物に、更に上記一般式 (I I I) により表されるリン化合物 (ホスホネート化合物) を添加し、またはチタン化合物成分 (C) と上記リン化合物成分 (D) との反応生成物を添加し、これらの存在下
25 に重縮合することが好ましい。

なお、該エステル交換反応を行う場合には通常は常圧下で実施されるが、0.05～0.20 MPaの加圧下を実施すると、チタン化合物成分 (A) の触媒作

用による反応が更に促進され、かつ副生物のジエチレングリコールが大量に発生することもないので、熱安定性などの特性が更に良好なものとなる。温度としては160～260℃が好ましい。

- また、本発明において、芳香族ジカルボン酸がテレフタル酸である場合には、
- 5 ポリエステルの出発原料としてテレフタル酸及びテレフタル酸ジメチルが用いられる。その場合にはポリアルキレンテレフタレートを経重縮合することによって得られた回収テレフタル酸ジメチル又はこれを加水分解して得られる回収テレフタル酸を、使用することもできる。この場合、特に回収されたPETボトル、繊維製品、ポリエステルフィルム製品などの再生ポリエステルを用いることは、資源
- 10 の有効活用の観点から好ましいことである。

重縮合反応は、1槽で行ってもよく、複数の槽に分けて行ってもよい。このようにして、本発明のポリエステルを製造することができるが、この重縮合工程で得られるポリエステルは、通常、熔融状態で押し出しながら、冷却後、粒状（チップ状）のものとなす。

- 15 上記重縮合工程で得られる本発明で用いられるポリエステルは、所望によりさらに固相重縮合することができる。

該固相重縮合工程は、少なくとも1段階からなり、温度が190～230℃、圧力が1kPa～200kPaの条件下で、窒素、アルゴン、炭酸ガスなどの不活性ガス雰囲気下で行われる。

- 20 このような固相重縮合工程を経て得られた粒状ポリエステルには、必要に応じて水、水蒸気、水蒸気含有不活性ガス、水蒸気含有空気などと接触させる、水処理を行って、チップ中に含まれる触媒を失活させてもよい。

上記のようなエステル化工程と重縮合工程とを含むポリエステルの製造工程はバッチ式、半連続式、連続式のいずれでも行うことができる。

- 25 本発明に用いられるポリエステルポリマーは、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、及びポリテトラメチレンテレフタレートから選ばれることが好ましい。

本発明に用いられるポリエステルポリマーは、 $L^*a^*b^*$ カラー表色系（J I

S Z 8 7 2 9) に基づく 7 7 ~ 8 5 の L^* 値と、2 ~ 5 の b^* を有することが好ましい。

このようにして得られる本発明で用いられるポリエステルは、0.40 ~ 0.80 の範囲にあることが好ましく、さらに 0.45 ~ 0.75、特に
5 0.50 ~ 0.70 の範囲が好ましい。固有粘度が 0.40 未満であると、繊維の強度が不足するため好ましくない。他方、固有粘度が 0.80 を越えると、原料ポリマーの固有粘度を過剰に引き上げる必要があり不経済である。

本発明で用いるポリエステルは、必要に応じて少量の添加剤、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、蛍光増白剤、艶消し剤、整色剤、又は消泡剤、帯
10 電防止剤、抗菌剤、光安定剤、熱安定剤、遮光剤を含んでいてもよく、特に艶消し剤として二酸化チタン、安定剤としての酸化防止剤が添加されていることが好ましい。

上記二酸化チタンは、0.01 ~ 2 μm の平均粒径を有していることが好ましく、ポリエステルポリマー中に、0.01 ~ 10 質量% の含有量で含有している
15 ことが好ましい。

なお、ポリエステルポリマー中に含まれる前記触媒に由来するチタンの含有量には、艶消し剤として添加された二酸化チタンに由来するチタンは含まれないものとする。

ポリエステルポリマー中に艶消剤として二酸化チタンが含まれている場合、測定用ポリエステルポリマーの試料から艶消剤二酸化チタンのみを除去するには、
20 該ポリエステルポリマーの試料をヘキサフルオロイソプロパノールに溶解し、この溶液を遠心分離処理に供して、前記溶液から二酸化チタン粒子を、分離沈降させ、傾斜法により、上澄液を分離回収し、この回収フラクションから溶剤を蒸発除去して、供試サンプルを調製する。

25 前記酸化防止剤としては、ヒンダーフェノール系の酸化防止剤が用いられることが好ましい。酸化防止剤の添加量としては 1 質量% 以下であることが好ましく、より好ましくは 0.005 ~ 0.5 質量% である。この添加量が 1 質量% を越えると、その効果が飽和し、かつそれが溶融紡糸の際のスカム発生の原因となる

ことがある。また、ヒンダーフェノール系酸化防止剤とチオエーテル系二次酸化防止剤とを併用してもよい。

前記酸化防止剤のポリエステルへの添加方法は特に制限されず、エステル交換反応の開始から重縮合反応の完了までの間の任意の段階で添加することができる

5

本発明において、ポリエステルポリマーから繊維を製造する方法には格別の限定はなく、従来公知のポリエステル熔融紡糸法を用いることができる。例えば前記のポリエステルポリマーを、270～300℃の範囲で熔融し、紡糸することができ、このときの熔融紡糸の速度は400～5000m/分であることが好ましい。紡糸速度が上記の範囲内にあると、得られる繊維の強度も十分であるとともに、安定して巻取りを行うことができる。また延伸は、未延伸ポリエステル繊維を巻き取ってから、あるいは巻き取ることなく連続的に行ってもよい。

10

ポリエステル繊維の製造の際に用いられる、紡糸用口金の形状についても制限はなく、円形及び異形（三角形、その他の多角形、扁平形など）のいずれであってもよく、また、中実、及び中空等のいずれであってもよい。

15

本発明に用いられる前記ポリエステル繊維の繊維形態には、限定はなく、長繊維であってもよく、或いは短繊維であってもよい。また、本発明に用いられるポリエステル繊維は加撚されていてよいし、加撚されてなくてもよい。さらに、本発明に用いられるポリエステル繊維は、仮撚捲縮加工、タスラン加工、インターレース加工などがほどこされていてよい。

20

本発明のポリエステル繊維構造物は、上記したポリエステルポリマーを主成分として含有するポリエステル繊維を含む繊維構造物であって、その態様は、(1) 該ポリエステル繊維を含む不織布、(2) 該ポリエステル繊維を含む詰綿、及び(3) ポリエステル短繊維からなる主体繊維と熱接着性複合短繊維とを含み該主体繊維と熱接着性複合短繊維の少なくともどちらか一方には前記ポリエステルポリマーが含まれる厚み5～100mmの繊維構造物より選ばれた1種の繊維構造物である。

25

まず、本発明の第1の態様である不織布について説明する。かかる不織布は、

- 少なくとも前記触媒を用いて得られたポリエステル繊維を用いて、比較的長い短繊維を針の付いたローラーを用いて繊維を開繊混合する乾式法（カード法）、比較的短い短繊維を水中で分散しワイヤーに抄き取る湿式法（抄造法）、比較的短い短繊維を穴明きドラムに送り空気により分散しウェブを形成するエアレイド法（エアレイ法、乾式パルプ法とも呼ばれる事がある）等により形成された後、絡合／熱処理工程により構造を固定したものである。

不織布の製造方法により、各種最適条件が異なる為、以後個別に説明する。

<乾式法>

- 乾式不織布の特徴としては、低目付から高目付まで幅広く製造する事が可能である。

- 前記の不織布が乾式法を適応する場合、目付は $15 \sim 2000 \text{ g/m}^2$ である事が好ましく、更には $20 \sim 1200 \text{ g/m}^2$ である事が更に好ましい。 15 g/m^2 未満では均一なウェブを連続的に生産するのが極めて困難であり、 2000 g/m^2 を越える場合生産性が悪くなる為好ましくない。

- 不織布中で用いるポリエステル繊維の割合としては特に限定されるものではないが、公定性の効果を発揮する観点から考えて、重量比率で50%以上である事が好ましい。なお、その他の混合素材としては、通常、乾式不織布に適応する繊維（例えば、コットンといった天然繊維、レーヨン、アセテートと言った半合成繊維、PVA繊維、ポリオレフィン繊維、ナイロン繊維、アラミド繊維、アクリル繊維、カーボン繊維と言った合成繊維や融点の異なる複数のポリマーから構成される複合繊維等）を用いる事が出来る。

- 繊維の固定方法としては、ニードルによる繊維同士の絡み合い（ニードルパンチ法）、高圧水流による繊維同士の絡み合い（スパンレース法）、バインダー繊維による接着（エアースルー法）、収縮による絡み合い、熱ロールによるプレス等を適宜用いることが出来る。

前記の不織布が乾式法を適応する場合、繊維長としては $30 \sim 150 \text{ mm}$ 、更に好ましくは、 $50 \sim 100 \text{ mm}$ である事が好ましい。 30 mm 未満では開繊時のウェブの繋がりが弱く繊維脱落が発生が大きくなり、 150 mm を越えると絡

みが生じやすく、ネップ等を生じやすくなる為好ましくない。

前記の不織布が乾式法を適応する場合、用いるポリエステル繊維の繊度は0.5 d t e x ~ 1 2 0 d t e x である事が好ましく、更には1 d t e x ~ 5 0 d t e x である事が更に好ましい。0.5 d t e x 未満では開繊性が悪い為、ライン
5 速度を下げざるをえず、生産性が極めて悪く、1 2 0 d t e x を超えると均一なウェブを得られにくく好ましくない。

前記の不織布が乾式法を適応する場合、用いるポリエステル繊維には捲縮が付与されている事が好ましい。捲縮付与の方法としては押し込み捲縮、ギア捲縮、紡糸時に異方性を用いた立体捲縮等を適宜用いる事が出来る。

10 <湿式法>

湿式法不織布の特徴としては、地合が極めてよく、数グラムといった低目付不織布を作る事も出来、生産性も高い事にある。

前記の不織布が湿式法を適応する場合、目付は5 ~ 2 0 0 g / m² である事が好ましく、更には2 0 ~ 1 0 0 g / m² である事が更に好ましい。5 g / m² 未満で
15 は製造上極めて困難であり、1 0 0 g / m² を超えると不織布の生産性が悪くなる為好ましくない。

不織布中で用いる前記ポリエステル繊維の割合としては特に限定されるものではないが、公定性の効果を発揮する観点から考えて、重量比率で5 0 % 以上である事が好ましい。なお、その他の混合素材としては、通常、湿式不織布に適応する繊維（例えば、木材パルプ、非木材パルプ、といった天然繊維、レーヨン、アセテートと言った半合成繊維、PVA繊維、ポリオレフィン繊維、ナイロン繊維、アラミド繊維、アクリル繊維、カーボン繊維と言った合成繊維や融点の異なる複数のポリマーから構成される複合繊維等）を用いる事が出来る。

前記の湿式不織布において、バインダーの比率は重量比率で5 ~ 6 0 % の範囲
25 である事が好ましく、更には1 0 ~ 5 0 % である事が好ましい。5 % 未満では接着点が少なすぎる為強度不足となり、6 0 % を超えると、強固な接着は得られるものの熱処理時の収縮や粘着といった工程性の点から好ましくない。

前記のバインダーの状態として通常用いられるものであれば特に限定される事

はなく、液体のものを内添で付与しても良いが、取扱等を考慮すると繊維状バインダーである事が好ましい。かかるバインダーとしては、例えば、未延伸のポリエステル繊維などが例示される。

5 前記の不織布が湿式法を適応する場合、繊維長としては0.1～25mm、更に好ましくは、3～20mmである事が好ましい。0.1mm未満では繊維同士の絡み合いが少なく、不織布の強度が出難く、25mmを超えると均一分散が極めて困難になる為好ましくない。

10 前記の不織布が湿式法を適応する場合、用いる前記ポリエステルの繊維の繊度は0.05d tex～10d texである事が好ましく、更には0.1d tex～7d texである事が更に好ましい。0.05d tex未満では強度が得られ難く10d texを超えると均一分散がし難い為好ましくない。

15 前記の不織布が湿式法を適応する場合、用いるポリエステル繊維には捲縮付与に関しては特に限定される事はないが、嵩を出すには、ジグザグ状の機械捲縮やスパイラル状の立体捲縮を持っている事が好ましく、嵩が不必要な時は捲縮を有しないストレート繊維である事が好ましい。

20 前記の不織布が湿式法を適応する場合、製造方法としては、大きく分けて、①抄紙工程、②熱処理工程、からなる。抄紙工程としては、短網抄紙機、丸網抄紙機等を用いる事が出来、同方式の組み合わせ、他方式の組み合わせによる多層抄きであっても良い。熱処理工程としては、ロータリードライヤー、多筒ドライヤー、カレンダー等、その使用状況によって単独、組み合わせで用いる事が出来る。更に後加工としては各種樹脂加工や高圧水流による繊維絡合処理を実施しても良い。

<エアレイド不織布>

25 エアレイド法不織布の特徴としては、湿式不織布に近い地合を持ちつつ低密度(嵩高)な構造が出来る事にある。

前記の不織布がエアレイド法を適応する場合、目付は10～400g/m²である事が好ましく、更には20～300g/m²である事が更に好ましい。10g/m²未満では製造上極めて困難であり、300g/m²を超えると不織布の生産性

が悪くなる為好ましくない。

- 不織布中で用いる前記ポリエステル繊維の割合としては特に限定されるものではないが、公定性の効果を発揮する観点から考えて、重量比率で50%以上である事が好ましい。なお、その他の混合素材としては、通常、エアレイド不織布に
- 5 適応する繊維（例えば、木材パルプ、非木材パルプ、といった天然繊維、レーヨン、アセテートと言った半合成繊維、PVA繊維、ポリオレフィン繊維、ナイロン繊維、アラミド繊維、アクリル繊維、カーボン繊維と言った合成繊維や融点の異なる複数のポリマーから構成される複合繊維等）を用いる事が出来る。

- 前記のエアレイド不織布において、バインダーの比率は重量比率で5～60%の範囲である事が好ましく、更には10～55%である事が好ましい。5%未満では接着点が少なすぎる為強度不足となり、60%を超えると、強固な接着は得られるものの熱処理時の収縮や粘着といった公定性の点から好ましくない。かかるバインダーとしては、例えば、後記の熱接着性複合短繊維などが好適に例示される。
- 10

- 前記の不織布がエアレイド法を適応する場合、用いる前記ポリエステル繊維の繊維長としては1～15mm、更に好ましくは、3～7mmである事が好ましい。1mm未満では繊維同士の絡み合いが少なく、不織布の強度が出難く、15mmを超えると均一分散が極めて困難になる為好ましくない。
- 15

- 前記の不織布がエアレイド法を適応する場合、用いるポリエステル繊維の繊度は0.3d tex～100d texである事が好ましく、更には1d tex～200d texである事が更に好ましい。0.3d tex未満では強度が得られ難く100d texを超えると均一分散がし難い為好ましくない。
- 20

- 本発明の不織布がエアレイド法を適応する場合、用いる前記ポリエステル繊維には捲縮付与に関しては特に限定される事はないが、嵩を出すには、ジグザグ状の機械捲縮やスパイラル状の立体捲縮を持っている事が好ましく、嵩が不必要な時は捲縮を有しないストレート繊維である事が好ましい。
- 25

本発明のエアレイド不織布の製造方法としては、大きく分けて、①ウェブ形成工程、②熱処理工程、からなる。ウェブ形成工程としては、二つの穴明きドラム

(これをヘッドと言う)の回転による遠心力及びサクションにより形成する方法(ダンウェブ法)が有名である。なお、多数のヘッドを直列に並べる事で原綿構成の異なる層を重ね合わせた不織布をダイレクトに製造する事が出来る。熱処理工程としては、熱風サクション式処理、カレンダー、エンボス等、その使用状況
5 によって単独、組み合わせで用いる事が出来る。更に後加工としては各種樹脂加工や高圧水流による繊維絡合処理を実施しても良い。

なお、前記不織布の厚みとしては、湿式、乾式、エアレイドいずれの場合でも、0.05mm以上5mm未満であることが好ましい。

次に、本発明の第2の態様である詰綿について説明する。かかる詰綿では、工程性の効果を発揮する観点から考えて、前記触媒を用いて得られたポリエステル繊維のみからなることが好ましい。しかしながら、その他の混合素材としては、
10 そもそも重縮合触媒を含まない天然繊維や、アンチン系触媒を含まない各種合成繊維など、通常、詰綿製造に適する繊維であれば、必要に応じて混合使用することは可能である。ただしその場合でも、工程性効果を十分発揮させる為には、混合使用
15 する繊維の混率は50%以下とすることが好ましい。

詰綿で用いるポリエステルの繊維長としては、適用する用途によって最適繊維長が異なり、ぬいぐるみなどの吹き込み用としては、20~60mm、布団や樹脂綿など通常の開繊機を通して製造する必要がある用途については、30~120mmであることが好ましい。吹き込み用の場合、20mm以下では製品嵩
20 が出にくく、また嵩耐久性に劣り、60mm以上では吹き込み時の開繊性に劣る為、同じく嵩が出にくくなる。一方、開繊機を通す用途の場合、30mm以下では繊維絡まり合いが少なくなる為、綿落ちやカードウェブ切れなどの工程トラブルが多くなり、120mm以上では開繊不良やウェブ排出不良などのトラブルを発生しやすくなる。

25 また、詰綿で用いるポリエステルの繊維度は1.0d tex~40d texである事が好ましく、更には3.3d tex~20d texである事が好ましい。1.0d tex未満では、製品の嵩が出にくく、かつカード通過性も悪くなり、40d texを超えると、製品風合いやカード通過性が悪くなり好ましくない

詰綿で用いるポリエステル繊維には捲縮形態に関しては特に限定される事はないが、より嵩を出すには、ジグザグ状の押し込み捲縮よりもコイル状の立体捲縮を有する方が好ましい。詰綿の製造方法としては、通常の工程をそのまま使用する
5 ことができる。

なお、本発明でいう詰綿とは、布団やぬいぐるみのように、開織した短繊維の塊をそのまま側地に詰めて使用中綿や、家具のクッション材、衣料用保温中綿などとして使用する樹脂綿を意味し、熱接着性複合繊維を混合し熱処理するサーマル
10 ポンド不織布や硬綿は含まない。

- 10 次に、本発明の第3の態様である、ポリエステル短繊維からなる主体繊維と熱接着性複合短繊維とを含み、該主体繊維と熱接着性複合短繊維の少なくともどちらか一方には前記触媒を用いて得られたポリエステルポリマーが含まれ、厚み5～100mmの繊維構造体について説明する。

- 15 該繊維構造体は、熱接着性複合短繊維とポリエステル短繊維（主体繊維）よりなり、熱処理によりこれら両方の繊維の接触点及び／又は熱接着性複合短繊維同士との接触点の少なくとも一部に熱固着点が形成されていることが好ましい。

その際、ポリエステル短繊維（主体繊維）と熱接着性複合短繊維の少なくともどちらか一方（好ましくは両方に）には、前記のポリエステルポリマーが含まれる必要がある。

- 20 上記の熱接着性複合短繊維は、熱融着性ポリマーと繊維形成性熱可塑性ポリマーとからなり少なくとも熱融着性ポリマーが繊維表面に露出している複合短繊維である。

- 25 ここで、熱融着性ポリマーとしては、ポリウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、非弾性ポリエステル系ポリマー及びその共重合体、ポリオレフィン系ポリマー及びその共重合体、ポリビニルアルコール系ポリマー等を挙げることができる。その際、前記の触媒を用いて得られたポリエステルポリマー及びその共重合体、ポリエステル系エラストマーが好ましい。

共重合ポリエステル系ポリマーとしては、アジピン酸、セバシン酸などの脂肪

族ジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸類および／またはヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸などの脂環式ジカルボン酸類と、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、パラキシレングリコールなどの脂肪族や脂環式ジオール類とを所定数含有し、所望に応じてパラヒドロキシ安息香酸などのオキシ酸類を添加した共重合エステル等を挙げることができ、例えばテレフタル酸とエチレングリコールとにイソフタル酸および1, 6-ヘキサンジオールを添加共重合させたポリエステルが好ましい。

また、ポリオレフィンポリマーとしては、例えば低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン等をあげることができる。

上記の熱融着性ポリマーの相手方である繊維形成性熱可塑性ポリマーとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステルや、ポリオレフィンポリマーなどが例示される。特に、前記の触媒を用いて得られた前記のポリエステルポリマーが特に好ましい。

前記熱融着性ポリマーと繊維形成性熱可塑性ポリマーとの組合わせとしては、熱融着性ポリマーとして融点が70～210℃（より好ましくは100～180℃）の範囲であるポリエステル系エラストマーを採用し、他方の繊維形成性熱可塑性ポリマーとして該ポリエステル系エラストマーの融点より10℃以上高い融点を有するポリエステルポリマーを採用することが特に好ましい。

前記の熱接着性複合短繊維は、繊維横断面において、上記の熱融着性ポリマー（E）と繊維形成性熱可塑性ポリマー（P）とが、E:P=20:80～80:20の面積比率となるように複合化されていることが好ましい。この際、（E）、（P）両成分の複合状態は、同心芯鞘型その他、偏心芯鞘型、並列（サイドバイサイド）型、海島型複合紡糸繊維あるいは海島型混合紡糸繊維、蜜柑の房型配位（分割）繊維等、公知の複合状態のいずれであってもよいが、該（E）の一部が繊維表面に露出して、好ましくは繊維断面においてその円周の30%以上が該（E）

が占めるように、配されていることが必要である。なかでも並列型、偏心芯鞘型の場合、繊維構造体を成型する際の熱処理時に微細な捲縮が顕在化するような潜在捲縮能を容易に付与できるため、繊維同士の絡まり合いが増し接着性を向上させることができるため特に好ましい。

- 5 前記の熱接着性複合短繊維の単繊維繊度は、0.5～200デシテックスの範囲が好ましく、より好ましくは2～100デシテックスの範囲である。上記の範囲内とすることにより、繊維構造体とするために熱接着処理した際に、該繊維構造体中に形成される熱固着点の数が適度なものとなり、十分な強度が得られると共に、該熱接着性複合短繊維を製造する際の膠着現象も極度に抑制することができる点で好ましい。

また、繊維横断面の形状は、真円である必要はなく、多角形やフィン付、団子型等をとっても構わないが、短繊維を形成してカード工程を通過させる場合を勘案すれば、真円形状であることが好ましい。さらに1個以上の中空部を有していてもかまわない。

- 15 なお、前記の熱接着性複合短繊維を製造するには、従来公知の方法により製造することができる。

熱接着性複合繊維をカットして短繊維とする際、カット長としては5～100mmの範囲内であることが好ましく、特に15～95mmの範囲であることが望ましい。この範囲ではカード性や繊維構造体の接着性が特に良好である。

- 20 また、上記の熱接着性複合短繊維には、工程上問題が発生しない程度であれば捲縮が付与されていてもよく、その際、捲縮数は8～20山/25mmの範囲、捲縮率は6～18%の範囲が望ましい。

- 25 主体繊維となるポリエステル短繊維は、公知のポリエステルからなるものでもよいが、前記の触媒を用いて得られた前述のポリエステルポリマーからなることが特に好ましい。該ポリエステル短繊維の単繊維繊度は、繊維構造体の嵩高性、クッション性、及び反発性と、風合との両方の観点から、0.5～150デシテックスの範囲が好ましく、より好ましくは2～50デシテックスの範囲である。また、繊維構造体の嵩高性、クッション性等の点から、ポリエステル短繊維の、

捲縮数は好ましくは、3～30山/25mmの範囲内、より好ましくは5～20山/25mmの範囲であり、捲縮率は好ましくは6～50%の範囲、より好ましくは12～40%の範囲である。またカット長は5～100mmの範囲内にあることが好ましく、特には15～90mmの範囲にあることが好ましい。

- 5 また、該ポリエステル短繊維の断面形状は、円形、偏平、三角形、六角形、中空等用途に応じて適宜選択すればよい。

上記のポリエステル短繊維を製造するに際しては、従来公知の単一成分からなる繊維又は2以上の成分を複合化する複合繊維の製糸、製綿方法を用いることができる。

- 10 本発明の第3の態様である上記の繊維構造体を構成する両短繊維の混綿比率としては、重量比で、熱接着性複合短繊維：ポリエステル短繊維＝5：95～70：30の範囲、好ましくは10：90～60：40の範囲であること好ましい。該熱接着性複合短繊維の混率が高すぎると、繊維構造体中に形成される熱固着点の数が多すぎて構造体が硬くなりすぎ、逆に少なすぎると熱固着点の数が少なくなり構造体の弾力性、耐久性に劣る。

また、繊維構造体の厚みは、5～100mmの範囲にある必要がある。密度は、その密度が0.01～0.10g/cm³の範囲が適当である。

- 20 該繊維構造体の製造方法は、繊維構造体内部に、熱接着性複合短繊維とポリエステル短繊維との接触点及び／又は熱接着性複合短繊維同士の接触点の少なくとも一部に熱固着点を形成できる方法であれば、公知の方法を採用することができる。

熱処理温度としては100～215℃程度、熱処理時間としては10～30分間程度が好ましい。

25 実施例

本発明を、下記実施例により更に説明する。ただし、本発明はこれらによって限定されるものではない。

下記実施例1～21及び比較例1～12において、ポリエステルポリマーの固

有粘度、色相、金属含有量、不織布の強伸度、不織布の品質バラツキ、開織時の落綿発生、詰綿の品質バラツキ、繊維構造体の硬さ（弾力性）、繊維構造体の繰返し圧縮残留歪（耐久性）、繊維構造体の硬さ斑、繊維構造体の厚み、繊維構造体の密度、紡糸口金に発生する付着物は下記の方法で測定した。

5 (1) 固有粘度：

ポリエステル0.6gをo-クロロフェノール50cc中に加熱溶解した後、一旦冷却させ、その溶液を、オストワルド式粘度管を用いて35℃の温度条件で常法に従って測定した溶液粘度から、算出した。

(2) 色相（カラーL値／カラーb値）：

- 10 粒状のポリマーサンプルを160℃×90分乾燥機中で熱処理し、結晶化させた後、カラーマシン社製CM-7500型カラーマシンで測定した。

(3) 金属含有量：

- 15 触媒系中のチタン原子濃度及びリン原子濃度は触媒溶液の場合は、そのまま液体セルに充填し、ポリエステルポリマー中に含まれる場合は、該ポリエステルポリマー中のサンプルをアルミ板上で加熱溶融した後、これを圧縮プレス機に供して平面を有する成形体に形成し、それぞれのサンプルを、蛍光X線測定装置（理学電機工業3270型）に供して金属含有量を定量分析した。

(4) 不織布の強伸度：

- 20 定速伸長型引張り試験機を用い、JIS P 8113記載の方法に準拠し測定した。

(5) 不織布の品質バラツキ：

不織布の引張り強度において、n数30あたりの標準偏差により品質バラツキとした。（値が小さいほど、バラツキが小さく品質が安定している。）

(6) 開織時の落綿発生：

- 25 通常の布団綿製造時のローラーカード条件下において、カード機周辺部の1m²区域に落ちた落綿の、1時間あたりの綿重量を測定した。

(7) 詰綿の品質バラツキ：

1時間あたりの落綿重量測定において、n数=10あたりの標準偏差により品

質バラツキとした。(値が小さいほど、バラツキが小さく品質が安定している)

(8) 繊維構造体の硬さ(弾力性):

J I S - K 6 4 0 1 による 2 5 % 圧縮硬さにより測定した。

(9) 繊維構造体の繰返し圧縮残留歪(耐久性):

5 J I S - K 6 4 0 1 に記載の方法により測定した。

(10) 繊維構造体の硬さ斑:

熟練者 10 名を無作為に選び、繊維構造体の表面を手で触れ、硬さ斑について、下記判定基準に基づいて官能評価を行った。

5 : 極めて良好(極めて均一で斑が分からない)

10 4 : やや良好(ほとんど斑なく大部分は均一)

3 : 良好(部分的に斑はあるが気にならない)

2 : やや不良(斑がわかる)

1 : 極めて不良(明らかに斑が多い)

(11) 繊維構造体の厚み:

15 J I S L 1 0 9 6 に準じて厚み(mm)を測定した。

(12) 繊維構造体の密度:

J I S L 1 0 9 7 に準じて密度(g/cm^3)を測定した。

(13) ジエチレングリコール(DEG)量:

20 抱水ヒドラジンをを用いてポリマーを分解し、ガスクロマトグラフィー(株式会社日立製作所製「263-70」)を用い、常法に従って測定した。

(14) 紡糸口金に発生する付着物の層:

25 ポリエステルをチップとなし、これを 290℃で溶融し、孔径 0.15mmφ、孔数 12 個の紡糸口金から吐出し、600m/分で 2 日間紡糸し、口金の吐出口外縁に発生する付着物の層の高さを測定した。この付着物層の高さが大きいほど吐出されたポリエステルメルトのフィラメント状流にベンディングが発生しやすく、このポリエステルの成形性は低くなる。すなわち、紡糸口金に発生する付着物層の高さは、当該ポリエステルの成形性の指標である。

実施例 1

テレフタル酸ジメチル 100 部とエチレングリコール 70 部との混合物に、テトラ-*n*-ブチルチタネート 0.009 部を加圧反応が可能なステンレス製容器に仕込み、0.07 MPa の加圧を行い 140℃ から 240℃ に昇温しながらエステル交換反応させた後、トリエチルホスホノアセテート 0.04 部を添加し、

5 エステル交換反応を終了させた。

その後、反応生成物を重合容器に移し、290℃ まで昇温し、26.67 Pa 以下の高真空にて重縮合反応を行って、固有粘度 0.60、ジエチレングリコール量が 1.5 質量% である、融点 254℃ のポリエステル（艶消し剤は含有しない。）を得た。

10

得られたポリエステルの常法に従いチップ化し、乾燥した。次にこの乾燥したチップを用い、常法に従って紡糸～延伸～カットを行い、ポリエステル延伸糸（繊度：1.7 d t e x、繊維長：5 mm、捲縮：ゼロ）、及びバインダーとしてポリエステル未延伸糸（繊度：1.2 d t e x、繊維長：5 mm、捲縮：ゼロ）を得た。このポリエステル延伸糸とポリエステル未延伸糸を 60/40 の割合で原料を調合し、通常の丸網抄紙機を用いて目付が 50 g/m² になるように抄紙したのち、ヤンキードライヤーにより乾燥、更にカレンダー処理を施した。得られた湿式不織布の物性を表 1 に示す。

15

参考例

20 トリメリット酸チタンの合成方法：

無水トリメリット酸のエチレングリコール溶液（0.2%）にテトラブトキシチタンを無水トリメリット酸に対して 1/2 モル添加し、空气中常圧下で 80℃ に保持して 60 分間反応させて、その後、常温に冷却し、10 倍量のアセトンによって生成触媒を再結晶化させ、析出物をろ紙によって濾過し、100℃ で 2 時間

25 乾燥させて、目的とする化合物を得た。

実施例 2

実施例 1 において、チタン化合物として、上記参考例の方法にて合成したトリメリット酸チタン 0.016 部に変更したこと以外は同様の操作を行った。結果

を表1に示す。

実施例3～5、比較例1～3

チタン化合物及びリン化合物を表4示す化合物及び添加量に変更したこと以外は、実施例1と同様の操作を行った。結果を表1に示す。

5 実施例6

- 実施例1で得られたポリエステルチップを用いて、常法に従って紡糸～延伸～カットを行い、ポリエステル延伸糸（繊維度：1.7 d t e x、繊維長：51 mm、撚縮：12ケ/吋）を得た。このポリエステル延伸糸を通常のローラーカード機を用いて目付が100 g/m²になるようにウェブを形成した後、ニードルパンチ機により繊維を絡め乾式不織布を得た。この物性を表1に示す。

実施例7

- 実施例1で得られたポリエステルチップを芯成分用に、同様の触媒によりテレフタル酸とイソフタル酸とを60/40（モル%）で混合した酸成分と、エチレングリコールと1,6-ヘキサジオールとを85/15（モル%）で混合したジオール成分とからなる共重合ポリエステル（固有粘度0.36、軟化点70℃）からなるチップチップを鞘成分用に用い常法に従って紡糸～延伸～カットを行い、芯鞘複合型ポリエステル繊維（芯鞘比：50/50、繊維度：2.2 d t e x、繊維長：5 mm）を得た。この芯鞘複合型ポリエステル繊維と叩解した木材パルプを60/40の割合で原料を調合し、エアレイド機により50 g/m²になるようにウェブ形成したのち、エアスルードライヤーにより熱処理を施した。得られたエアレイド不織布の物性を表1に示す。

比較例4

- テレフタル酸ジメチル100部とエチレングリコール70部との混合物に、酢酸カルシウム一水和物0.064重量部を加圧反応が可能なステンレス製容器に仕込み、0.07 MPaの加圧を行い140℃から240℃に昇温しながらエステル交換反応させた後、56重量%濃度のリン酸水溶液0.044重量部を添加し、エステル交換反応を終了させた。

その後、反応生成物を重合容器に移し、三酸化二アンチモンを表に示す量を添

加して290℃まで昇温し、(26.67Pa)以下の高真空にて重縮合反応を行ってポリエステルを得た。得られたポリエステルを実施例1と同様に繊維化した後不織布を得た。結果を表1に示す。

5

10

15

20

25

表1

| | チタン化合物 | | | リン化合物 | | Sb化合物 (Sb ₂ O ₃) (mmol%) | P/Ti | Ti+P (mmol%) | 固有 粘度 | カラー | | 不織布物性 | | | |
|------|--------|----------------|------|----------------|----|---|------|-----------------|----------|-----|-------|-------------|-----------|------|--|
| | 種類 | 含有量 (mmol%) | 種類 | 含有量 (mmol%) | L値 | | | | | b値 | 製法 | 裂断長 (km) | 伸度 (%) | ハツキ | |
| | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | |
| 実施例1 | TBT | 5 | TEPA | 30 | — | 6 | 35 | 0.620 | 79.0 | 3.0 | 湿式 | 0.12 | 1.5 | 0.06 | |
| 実施例2 | TMT | 5 | TEPA | 30 | — | 6 | 35 | 0.620 | 80.0 | 2.8 | 湿式 | 0.13 | 1.6 | 0.04 | |
| 実施例3 | TMT | 5 | PEE | 30 | — | 6 | 35 | 0.620 | 78.0 | 3.0 | 湿式 | 0.11 | 1.5 | 0.05 | |
| 実施例4 | TMT | 3 | TEPA | 15 | — | 5 | 18 | 0.600 | 80.0 | 2.3 | 湿式 | 0.12 | 1.7 | 0.06 | |
| 実施例5 | TMT | 7 | TEPA | 50 | — | 7 | 57 | 0.600 | 80.0 | 3.3 | 湿式 | 0.13 | 1.9 | 0.05 | |
| 実施例6 | TBT | 5 | TEPA | 30 | — | 6 | 35 | 0.620 | 79.0 | 3.0 | 乾式 | 1.21 | 89.1 | 0.11 | |
| 実施例7 | TBT | 5 | TEPA | 30 | — | 6 | 35 | 0.620 | 79.0 | 3.0 | エアレット | 0.45 | 22.1 | 0.09 | |
| 比較例1 | TMT | 5 | TEPA | 90 | — | 18 | 95 | 0.520 | 83.0 | 0.0 | 湿式 | 0.13 | 1.9 | 0.3 | |
| 比較例2 | TMT | 9 | TEPA | 100 | — | 11.1 | 109 | 0.600 | 78.0 | 3.0 | 湿式 | 0.11 | 2.4 | 0.3 | |
| 比較例3 | TMT | 2 | TEPA | 7 | — | 3.5 | 9 | 0.600 | 80.0 | 2.0 | 湿式 | 0.12 | 2.1 | 0.2 | |
| 比較例4 | — | — | — | — | 31 | — | — | 0.620 | 78.0 | 3.0 | 湿式 | 0.13 | 2.3 | 0.3 | |

TBT: テトラ-*n*-ブトキシチタン

TMT: トリメリット酸チタン

TEPA: トリエチルホスホノアセテート

PEE: カルボエトキシメタン-*o*-ホスホン酸ジエチルエステル

実施例 8

- 実施例 1 と同じポリエチレンテレフタレートチップを乾燥した。次にこの乾燥したチップを用い常法に従って紡糸～延伸～カットを行い、ポリエステル延伸糸（織度：6.6 d t e x、繊維長：51 mm、コイル状立体捲縮：9.0 山／25 mm）を得た。このポリエステル延伸糸を通常のローラーカード機にて開繊し布団用カードウェブを得た。その時の落綿発生量を表 2 に示す。

実施例 9

- 実施例 8 において、チタン化合物として、上記参考例の方法にて合成したトリメリット酸チタン 0.016 部に変更したこと以外は同様の操作を行った。結果を表 2 に示す。

実施例 10～14、比較例 5～7

チタン化合物及びリン化合物を表 2 に示す化合物及び添加量に変更したこと以外は、実施例 8 と同様の操作を行った。結果を表 2 に示す。

比較例 8

- テレフタル酸ジメチル 100 部とエチレングリコール 70 部との混合物に、酢酸カルシウム一水和物 0.064 重量部を加圧反応が可能なステンレス製容器に仕込み、0.07 MPa の加圧を行い 140℃ から 240℃ に昇温しながらエステル交換反応させた後、56 重量％濃度のリン酸水溶液 0.044 重量部を添加し、エステル交換反応を終了させた。
- その後、反応生成物を重合容器に移し、三酸化二アンチモンを表に示す量を添加して 290℃ まで昇温し、(26.67 Pa) 以下の高真空にて重縮合反応を行ってポリエステルを得た。得られたポリエステルの実施例 8 と同様に繊維化した後詰綿を得た。結果を表 2 に示す。

表 2

| | チタン化合物 | | リン化合物 | | Sb化合物 (Sb ₂ O ₃) (mmol%) | P/Ti | Ti+P (mmol%) | 固有 粘度 | カラー | | 製糸特性 | | 話綿工程性 | |
|-------|--------|----------------|-------|----------------|---|------|-----------------|----------|------|-----|-------------------|---------|--------------|-----------|
| | 種類 | 含有量 (mmol%) | 種類 | 含有量 (mmol%) | | | | | L値 | b値 | 強度 CN/dt ex | 伸度 % | 平均落綿 発生量g | 品質 パツキ |
| 実施例8 | TBT | 5 | TEPA | 30 | — | 6 | 35 | 0.620 | 79.0 | 3.0 | 3.7 | 27 | 8 | 0.07 |
| 実施例9 | TMT | 5 | TEPA | 30 | — | 6 | 35 | 0.620 | 80.0 | 2.8 | 3.8 | 26 | 11 | 0.06 |
| 実施例10 | TMT | 5 | PEE | 30 | — | 6 | 35 | 0.620 | 78.0 | 3.0 | 3.6 | 28 | 12 | 0.06 |
| 実施例11 | TMT | 3 | TEPA | 15 | — | 5 | 18 | 0.600 | 80.0 | 2.3 | 3.7 | 27 | 6 | 0.03 |
| 実施例12 | TMT | 7 | TEPA | 50 | — | 7 | 57 | 0.600 | 80.0 | 3.3 | 3.6 | 25 | 11 | 0.12 |
| 実施例13 | TMT | 5 | TMP | 30 | — | 6 | 35 | 0.600 | 77.0 | 4.0 | 3.6 | 26 | 9 | 0.11 |
| 実施例14 | 酢酸チタン | 5 | TEPA | 30 | — | 6 | 35 | 0.600 | 78.0 | 4.5 | 3.6 | 29 | 13 | 0.10 |
| 比較例5 | TMT | 5 | TEPA | 90 | — | 18 | 95 | 0.520 | 83.0 | 0.0 | 3.2 | 22 | 12 | 0.18 |
| 比較例6 | TMT | 9 | TEPA | 100 | — | 11.1 | 109 | 0.600 | 78.0 | 3.0 | 3.7 | 29 | 11 | 0.26 |
| 比較例7 | TMT | 2 | TEPA | 7 | — | 3.5 | 9 | 0.600 | 80.0 | 2.0 | 3.6 | 27 | 15 | 0.22 |
| 比較例8 | — | — | — | — | 31 | — | — | 0.620 | 78.0 | 3.0 | 3.9 | 28 | 55 | 0.42 |

TBT：テトラローン-ブトキシチタン

TMT：トリメリット酸チタン

TEPA：トリエチルホスホノアセテート

PEE：カルボエトキシメタン-ホスホン酸ジエチルエステル

TMP：トリメチルホスフエイト

実施例 1 5

実施例 1 と同じポリエチレンテレフタレートチップを乾燥したこのチップを使用し定法により単繊維繊維度 12 デシテックス、捲縮数 8 山 / 25 mm、捲縮率 30 % ポリエステル短繊維を得た。同様のチップを使用し芯成分とし、さらに同様の触媒を使用しテレフタル酸とイソフタル酸とを 80 / 20 (モル%) で混合した酸成分とブチレングリコールとを重合し、得られたポリブチレン系テレフタレート 38 % (重量%) をさらにポリブチレングリコール (分子量 2000) 62 % (重量%) と加熱反応させ、固有粘度 1.0、融点 155℃ のブロック共重合ポリエーテルエステルエラストマー (熱可塑性エラストマー) を得た。得られた熱可塑性エラストマーを鞘成分とし、繊維断面積比が芯 / 鞘 = 60 / 40 となるように紡糸 ~ 延伸 ~ カットを行い、熱接着性複合短繊維 (芯鞘比: 60 / 40、繊維繊維度 6 デシテックス、捲縮数 11 山 / 25 mm、捲縮率 8 % であった。) を得た。

上記のポリエステル短繊維と熱接着性複合短繊維とを重量比で 70 : 30 の割合で混綿し、ローラーカード機に 2 回通過させて混綿ウェブを得た。このウェブを一定の密度になるように型枠に入れ、循環式熱風乾燥機で 180℃ × 15 分間の熱処理を行い、密度 0.04 g / cm³、厚さ 5 cm の繊維構造体を得た。得られた該繊維構造体の特性を評価した結果を表 3 に示す。

実施例 1 6

実施例 1 5 において、チタン化合物として、上記参考例の方法にて合成したトリメリット酸チタン 0.016 部に変更したこと以外は同様の操作を行い繊維構造体を得た。結果を表 3 に示す。

実施例 1 7 ~ 21、比較例 9 ~ 11

チタン化合物及びリン化合物を表 1 示す化合物及び添加量に変更したこと以外は、実施例 1 5 と同様の操作を行い繊維構造体を得た。結果を表 3 に示す。

比較例 1 2

テレフタル酸ジメチル 100 部とエチレングリコール 70 部との混合物に、酢酸カルシウム一水和物 0.064 重量部を加圧反応が可能なステンレス製容器

に仕込み、0.07 MPaの加圧を行い140℃から240℃に昇温しながらエステル交換反応させた後、56重量%濃度のリン酸水溶液0.044重量部を添加し、エステル交換反応を終了させた。

- その後、反応生成物を重合容器に移し、三酸化二アンチモンを表に示す量を添加して290℃まで昇温し、(26.67 Pa)以下の高真空にて重縮合反応を行ってポリエステルを得た。得られたポリエステルを用いて実施例15と同様に繊維化した後繊維構造体を得た。結果を表3に示す。

10

15

20

25

表 3

| | チタン化合物 | | リン化合物 | | Sb 化合物 Sb ₂ O ₃ | P/Ti | Ti+P | | カラー | | 製糸特性 | | 繊維構造体品質 | |
|-------|--------|--------------|-------|--------------|---|------|-------|-------|------|-----|---------------|---------|---------|-----------------------|
| | 種類 | 含有量 mmol% | 種類 | 含有量 mmol% | | | mmol% | 粘度 | L値 | b値 | 強度 cN/dtex | 伸度 % | 硬さ N | 繰返し 圧縮 残留歪 % |
| 実施例15 | TBT | 5 | TEPA | 30 | — | 6 | 35 | 0.620 | 79.0 | 3.0 | 3.7 | 27 | 370 | 8.8 |
| 実施例16 | TMT | 5 | TEPA | 30 | — | 6 | 35 | 0.620 | 80.0 | 2.8 | 3.8 | 26 | 380 | 7.1 |
| 実施例17 | TMT | 5 | PEE | 30 | — | 6 | 35 | 0.620 | 78.0 | 3.0 | 3.8 | 28 | 385 | 8.4 |
| 実施例18 | TMT | 3 | TEPA | 15 | — | 5 | 18 | 0.600 | 80.0 | 2.3 | 3.6 | 27 | 360 | 10.2 |
| 実施例19 | TMT | 7 | TEPA | 50 | — | 7 | 57 | 0.600 | 80.0 | 3.3 | 3.7 | 25 | 374 | 9.3 |
| 実施例20 | TMT | 5 | TMP | 30 | — | 6 | 35 | 0.600 | 77.0 | 4.0 | 3.6 | 26 | 363 | 11.3 |
| 実施例21 | 酢酸チタン | 5 | TEPA | 30 | — | 6 | 35 | 0.600 | 78.0 | 4.5 | 3.6 | 29 | 360 | 10.9 |
| 比較例9 | TMT | 5 | TEPA | 90 | — | 18 | 95 | 0.520 | 83.0 | 0.0 | 3.2 | 22 | 340 | 14.0 |
| 比較例10 | TMT | 9 | TEPA | 100 | — | 11.1 | 109 | 0.600 | 78.0 | 3.0 | 3.7 | 29 | 378 | 9.0 |
| 比較例11 | TMT | 2 | TEPA | 7 | — | 3.5 | 9 | 0.600 | 80.0 | 2.0 | 3.6 | 27 | 358 | 11.0 |
| 比較例12 | — | — | — | — | 31 | — | — | 0.620 | 78.0 | 3.0 | 3.9 | 28 | 415 | 7.0 |

TBT: テトラ-*n*-ブトキシチタン、TMT: トリメリット酸チタン、TEPA: トリエチルホスホノアセテート

PEE: カルボエトキシメタン-ホスホン酸ジエチルエステル、TMP: トリメチルホスフェイト

- 下記実施例 22～36 及び比較例 13～23 において、ポリエステルポリマーの固有粘度、色相、金属含有量、不織布の強伸度、不織布の品質バラツキ、開織時の落綿発生、詰綿の品質バラツキ、繊維構造体の硬さ（弾力性）、繊維構造体の繰返し圧縮残留歪（耐久性）、繊維構造体の硬さ斑、繊維構造体の厚み、繊維構造体の密度、紡糸口金に発生する付着物は下記の方法で測定した。

(1) 固有粘度：

ポリエステル 0.6 g を α -クロロフェノール 50 cc 中に加熱溶解した後、一旦冷却させ、その溶液を、オストワルド式粘度管を用いて 35℃ の温度条件で常法に従って測定した溶液粘度から、算出した。

- 10 (2) 色相（カラー L 値／カラー b 値）：

粒状のポリマーサンプルを 160℃×90 分乾燥機中で熱処理し、結晶化させた後、カラーマシン社製 CM-7500 型カラーマシンで測定した。

(3) 金属含有濃度分析：

- 15 反応析出触媒のチタン、リン原子濃度は、乾燥したサンプルを走査電子顕微鏡（SEM、日立計測機器サービス S570 型）にセットし、それに連結したエネルギー分散型 X 線マイクロアナライザー（XMA、堀場 EMAX-7000）にて定量分析を実施した。

- 20 ポリエステル中の触媒金属濃度は、粒状のサンプルをアルミ板上で加熱溶融した後、圧縮プレス機で平面を有する成形体を作成し、蛍光 X 線装置（理学電機工業 3270E 型）にて、定量分析した。

(4) 不織布の強伸度：

定速伸長型引張り試験機を用い、JIS P 8113 記載の方法に準拠し測定した。

(5) 不織布の品質バラツキ：

- 25 不織布の引張り強度において、n 数 30 あたりの標準偏差により品質バラツキとした。（値が小さいほど、バラツキが小さく品質が安定している。）

(6) 開織時の落綿発生：

通常の布団綿製造時のローラーカード条件下において、カード機周辺部の 1 m

2 区域に落ちた落綿の、1時間あたりの綿重量を測定した。

(7) 詰綿の品質バラツキ：

1時間あたりの落綿重量測定において、n数＝10あたりの標準偏差により品質バラツキとした。(値が小さいほど、バラツキが小さく品質が安定している)

5 (8) 繊維構造体の硬さ(弾力性)：

JIS-K6401による25%圧縮硬さにより測定した。

(9) 繊維構造体の繰返し圧縮残留歪(耐久性)：

JIS-K6401に記載の方法により測定した。

(10) 繊維構造体の硬さ斑：

10 熟練者10名を無作為に選び、繊維構造体の表面を手で触れ、硬さ斑について、下記判定基準に基づいて官能評価を行った。

5：極めて良好(極めて均一で斑が分からない)

4：やや良好(ほとんど斑なく大部分は均一)

3：良好(部分的に斑はあるが気にならない)

15 2：やや不良(斑がわかる)

1：極めて不良(明らかに斑が多い)

(11) 繊維構造体の厚み：

JISL1096に準じて厚み(mm)を測定した。

(12) 繊維構造体の密度：

20 JISL1097に準じて密度(g/cm³)を測定した。

(13) 紡糸口金に発生する付着物の層：

ポリエステルをチップとなし、これを290℃で熔融し、孔径0.15mmφ、孔数12個の紡糸口金から吐出し、600m/分で2日間紡糸し、口金の吐出口外縁に発生する付着物の層の高さを測定した。この付着物層の高さが大きいほど吐出されたポリエステルメルトのフィラメント状流にベンディングが発生しやすく、このポリエステルの成形性は低くなる。すなわち、紡糸口金に発生する付着物層の高さは、当該ポリエステルの成形性の指標である。

25

実施例 2 2

チタン化合物の調製：

- 内容物を混合攪拌できる機能を備え付けた 2 L の三口フラスコを準備し、その中にエチレングリコール 9 1 9 g と酢酸 1 0 g を入れて混合攪拌した中に、チタンテトラブトキシド 7 1 g をゆっくり徐々に添加し、チタン化合物のエチレングリコール溶液（透明）を得た。以下、この溶液を「TB 溶液」と略記する。本溶液のチタン原子濃度は 1. 0 2 % であった。

リン化合物の調製：

- 内容物を加熱し、混合攪拌できる機能を備え付けた 2 L の三口フラスコを準備し、その中にエチレングリコール 6 5 6 g を入れて攪拌しながら 1 0 0 °C まで加熱した。その温度に達した時点で、モノラウリルホスフェートを 3 4. 5 g 添加し、加熱混合攪拌して溶解し、透明な溶液を得た。以下、この溶液を「P 1 溶液」と略記する。

触媒の調製：

- 引き続き、1 0 0 °C に加熱コントロールした上記の P 1 溶液（約 6 9 0 g）の攪拌状態の中に、先に準備した TB 溶液 3 1 0 g をゆっくり徐々に添加し、全量を添加した後、1 0 0 °C の温度で 1 時間攪拌保持し、チタン化合物とリン化合物との反応を完結させた。この時の TB 溶液と P 1 溶液との配合量比は、チタン原子を基準として、リン原子のモル比率が 2. 0 に調整されたものとなっていた。
- この反応によって得られた生成物は、エチレングリコールに不溶であったため、白濁状態で微細な析出物として存在した。以下、この溶液を「TP 1-2. 0 触媒」と略記する。

- 得られた反応析出物を分析する為、一部の反応溶液を目開き 5 μ のフィルターでろ過し、その析出反応物を固体として採取した後、水洗、乾燥した。得られた析出反応物を XMA 分析法で、元素濃度の分析を行った結果、チタン 1 2. 0 % , リン 1 6. 4 % であり、チタン原子を基準として、リン原子のモル比率は、2. 1 であった。さらに、固体 NMR 分析を行ったところ、次のような結果を得た。
- C-13 CP/MAS（周波数 7 5. 5 Hz）測定法で、チタンテトラブト

- キシドのプトキシド由来のケミカルシフト14 ppm、20 ppm、36 ppmピークの消失が認められ、また、P-31 DD/MAS（周波数121.5 Hz）測定法で、従来モノラウリルホスフェートでは存在しない新たなケミカルシフトピーク22 ppmを確認した。これらより、本条件で得られた析出物は、
- 5 明らかにチタン化合物とリン化合物とが反応して新たな化合物となっていることを示す。

- さらに、予め225部のオリゴマー（エチレングリコールのテレフタレートジエステルオリゴマー）が滞留する反応器内に、攪拌下、窒素雰囲気、255℃、常圧下に維持された条件下に、179部の高純度テレフタル酸と95部のエチレングリコールとを混合して調製されたスラリーを一定速度供給し、反応で発生
- 10 する水とエチレングリコールを系外に留去ながら、エステル化反応を4時間し反応を完結させた。この時のエステル化率は、98%以上で、生成されたオリゴマーの重合度は、約5～7であった。

- このエステル化反応で得られたオリゴマー225部を重縮合反応槽に移し、重縮合触媒として、上記で作成した「TP1-2.0触媒」を3.34部投入した
- 15 。引き続き系内の反応温度を255℃から280℃、また、反応圧力を大気圧から60 Paにそれぞれ段階的に上昇及び減圧し、反応で発生する水、エチレングリコールを系外に除去しながら重縮合反応を行った。

- 重縮合反応の進行度合いを、系内の攪拌翼への負荷をモニターしながら確認し
- 20 、所望の重合度に達した時点で、反応を終了した。その後、系内の反応物を吐出部からストランド状に連続的に押し出し、冷却、カッティングして、約3 mm程度の粒状ペレットを得た。得られたポリエチレンテレフタレートの品質を表4に示した。

- 次にこのチップを乾燥し、常法に従って紡糸～延伸～カットを行い、ポリエステル延伸糸（繊維度：1.7 d t e x、繊維長：5 mm、捲縮：ゼロ）、及びバインダーとしてポリエステル未延伸糸（繊維度：1.2 d t e x、繊維長：5 mm、捲縮：ゼロ）を得た。このポリエステル延伸糸とポリエステル未延伸糸を60/40の割合で原料を調合し、通常の丸網抄紙機を用いて目付が50 g/m²になるよ
- 25

うに抄紙したのち、ヤンキードライヤーにより乾燥、更にカレンダー処理を施した。得られた湿式不織布の物性を表4に示す。

実施例 2 3

- 5 実施例 2 2 において、モノラウリルホスフェートから代えてモノブチルホスフェートとを用いたこと以外は同様に行った。なお、添加量及び条件についても、併せて下記の通り変更した。

エチレングリコール 5 3 7 g にモノブチルホスフェート 2 8 . 3 g を加熱及び溶解し、(以下、これを「P 2 溶液」と略記する。) その中に TB 溶液 4 3 5 g を入れて反応物を得た。この時の TB 溶液と P 2 溶液との配合量比は、チタン原子を基準としてリン原子のモル比率として 2 . 0 に調整されたものとなっている。
10 以下これを「TP 2 - 2 . 0 触媒」と略す。この時の加熱温度は、7 0 °C で、反応時間は 1 時間とした。

- 本反応析出物を分析する為、一部の反応溶液を 5 μ のフィルターでろ過し、その析出反応物を固体として採取し、その後、水洗、乾燥した。得られた析出反応物の元素濃度分析を同じように行った結果、チタン 1 7 . 0 % , リン 2 1 . 2 %
15 で、チタン原子を基準として、リン原子のモル比率は、1 . 9 であった。本触媒を用いて実施例 1 と同様にポリエステル繊維の製造を行った後に抄紙～乾燥を実施し湿式不織布を得た。結果を表 4 に示した。

実施例 2 4

- 20 実施例 2 2 において、TP 1 溶液の調整量及び TB 溶液添加量を変更したこと以外は、同様の操作を行った。ただし、調整量、添加量については次の通りとした。

エチレングリコール 5 9 4 g にモノラウリルホスフェート 3 1 . 3 g を加熱及び溶解し (以下、「P 3 溶液」と略記する。)、その中に TB 溶液 3 7 5 g を入れ
25 反応物を得た。この時の TB 溶液と P 3 溶液との配合量比は、チタン原子を基準として、リン原子のモル比率が 1 . 5 に調整されたものとなっている。以下、これを「TP 3 - 1 . 5 触媒」と略す。本触媒を用いて実施例 2 2 と同様にポリエステル繊維の製造を行った後に抄紙～乾燥を実施し湿式不織布を得た。結果を表 4

に示した。

実施例 2 5

実施例 2 3 において、TP 2 溶液の調整量及びTB 溶液添加量を変更したこと以外は、同様の操作を行った。ただし、調整量、添加量については次の通りとした。

- 5 エチレングリコール 6 2 7 g にモノブチルホスフェート 3 3. 0 g を加熱及び溶解し（以下、「P 4 溶液」と略記する。）、その中にTB 溶液 3 4 0 g を入れ反応物を得た。この時のTB 溶液とP 4 溶液の配合量比は、チタン原子を基準として、リン原子のモル比率が 3. 0 に調整されたものとなっている。以下、これを「
- 10 TP 4 - 3. 0 触媒」と略す。本触媒を用いて実施例 2 2 と同様にポリエステル繊維の製造を行った後に抄紙～乾燥を実施し湿式不織布を得た。結果を表 4 に示した。

実施例 2 6

- 15 実施例 2 2 で得られたポリエステルチップを用いて、常法に従って紡糸～延伸～カットを行い、ポリエステル延伸糸（繊度：1. 7 d t e x、繊維長：5 1 m m、捲縮：1 2 ケ／吋）を得た。このポリエステル延伸糸を通常のローラーカード機を用いて目付が 1 0 0 g / m² になるようにウェブを形成した後、ニードルパンチ機により繊維を絡め乾式不織布を得た。この物性を表 4 に示す。

実施例 2 7

- 20 実施例 2 2 で得られたポリエステルチップを芯成分用に、同様の触媒によりテレフタル酸とイソフタル酸とを 6 0 / 4 0 （モル％）で混合した酸成分と、エチレングリコールと 1, 6 - ヘキサンジオールとを 8 5 / 1 5 （モル％）で混合したジオール成分とからなる共重合ポリエステル（固有粘度 0. 3 6、軟化点 7 0 ℃）からなるチップチップを鞘成分用に用い常法に従って紡糸～延伸～カットを
- 25 行い、芯鞘複合型ポリエステル繊維（芯鞘比：5 0 / 5 0、繊度：2. 2 d t e x、繊維長：5 m m）を得た。この芯鞘複合型ポリエステル繊維と叩解した木材パルプを 6 0 / 4 0 の割合で原料を調合し、エアレイド機により 5 0 g / m² になるようにウェブ形成したのち、エアースルードライヤーにより熱処理を施した。

得られたエアレイド不織布の物性を表4に示す。

比較例 1 3

- 実施例 2 2 において、重縮合触媒を、三酸化アンチモンの 1. 3 % 濃度エチレングリコール溶液に変更し、その投入量を 4. 8 3 部とし、さらに安定剤として
- 5 トリメチルホスフェートの 2 5 % エチレングリコール溶液 0. 1 2 1 部を投入したこと以外は同様の操作を行った。結果を表 4 に示した。

比較例 1 4

- 実施例 2 2 において、重縮合触媒として、実施例 1 で調製した TB 溶液のみを使用し、その投入量を 1. 0 3 部としたこと以外は同様の操作を行った。この時
- 10 の重縮合反応時間は、9 5 分であった。結果を表 4 に示した。

比較例 1 5

- 実施例 2 2 において、重縮合触媒として、TB 溶液と P 1 溶液とを反応させることなく、ポリエステル製造時の重縮合反応系内に TB 溶液 1. 0 3 部と P 1 溶液 2. 3 0 部とをそれぞれ別々に投入したこと以外は同様の操作を行った。結果
- 15 を表 4 に示した。

比較例 1 6

- 実施例 2 3 において、重縮合触媒として、TB 溶液と P 2 溶液とを反応させることなく、ポリエステル製造時の重縮合反応系内に TB 溶液 1. 0 3 部と P 2 溶液 2. 3 部とをそれぞれ別々に投入する以外は同様の操作を行った。結果を表 4
- 20 に示した。

表 4

| | ポリマー品質 | | | | | 不織布物性 | | | |
|--------|--------------------------------|----------------|---------------------|------|---------|---------|--------|-------|---------|
| | 触媒種 | 触媒含有量 | Ti 原子基準 P 原子モル比率 | 固有粘度 | カラー | 製法 | 裂断長(テ) | 伸度(テ) | 品質パ ラッキ |
| | | Ti(ppm)/P(ppm) | | | L 値/b 値 | | (Km) | (%) | |
| 実施例 22 | TP1-2.0 | 52/64 | 2.0 | 0.64 | 81/2.0 | 湿式法 | 0.12 | 1.5 | 0.06 |
| 実施例 23 | TP2-2.0 | 48/60 | 2.0 | 0.64 | 81/2.2 | 湿式法 | 0.13 | 1.6 | 0.03 |
| 実施例 24 | TP3-1.5 | 32/28 | 1.5 | 0.64 | 81/3.0 | 湿式法 | 0.11 | 1.5 | 0.05 |
| 実施例 25 | TP4-3.0 | 152/260 | 3.0 | 0.64 | 81/2.4 | 湿式法 | 0.14 | 1.7 | 0.05 |
| 実施例 26 | TP1-2.0 | 52/64 | 2.0 | 0.64 | 81/2.0 | 乾式法 | 1.21 | 89.1 | 0.11 |
| 実施例 27 | TP1-2.0 | 52/64 | 2.0 | 0.64 | 81/2.0 | エアレイ ド法 | 0.43 | 22.1 | 0.09 |
| 比較例 13 | Sb ₂ O ₃ | 250(Sb) | - | 0.64 | 75/2.5 | 湿式法 | 0.11 | 2.4 | 0.3 |
| 比較例 14 | TB 溶液 | 52/- | - | 0.64 | 81/8.0 | 湿式法 | 0.12 | 2.1 | 0.2 |
| 比較例 15 | TB+P1 溶液 | 52/56 | - | 0.64 | 81/7.6 | 湿式法 | 0.14 | 2.5 | 0.13 |
| 比較例 16 | TB+P2 溶液 | 52/56 | - | 0.64 | 81/7.9 | 湿式法 | 0.13 | 1.9 | 0.13 |

実施例 2 8

- 実施例 2 2 と同じポリエチレンテレフタレートチップを乾燥し、常法に従って紡糸～延伸～カットを行い、ポリエステル延伸糸（繊度：6.6 d t e x、繊維長：51 mm、コイル状立体捲縮：9.0 山/25 mm）を得た。このポリエステル延伸糸を通常のローラーカード機にて開織し布団用カードウェブを得た。
- 5 その時の落綿発生量を表 5 に示す。

実施例 2 9

- 実施例 2 8 において、モノラウリルホスフェートから代えてモノブチルホスフェートとを用いたこと以外は同様に行った。なお、添加量及び条件についても、
- 10 併せて下記の通り変更した。

- エチレングリコール 537 g にモノブチルホスフェート 28.3 g を加熱及び溶解し、（以下、これを「P 2 溶液」と略記する。）その中に TB 溶液 435 g を入れて反応物を得た。この時の TB 溶液と P 2 溶液との配合量比は、チタン原子を基準としてリン原子のモル比率として 2.0 に調整されたものとなっている。
- 15 以下これを「TP 2-2.0 触媒」と略す。この時の加熱温度は、70℃で、反応時間は 1 時間とした。

- 本反応析出物を分析する為、一部の反応溶液を 5 μ のフィルターでろ過し、その析出反応物を固体として採取し、その後、水洗、乾燥した。得られた析出反応物の元素濃度分析を同じように行った結果、チタン 17.0%，リン 21.2%
- 20 で、チタン原子を基準として、リン原子のモル比率は、1.9 であった。本触媒を用いて実施例 7 と同様にポリエステル繊維の製造を行った後に通常ローラーカード機にて開織を行い布団用カードウェブを得た。結果を表 5 に示した。

実施例 3 0

- 実施例 2 8 において、TP 1 溶液の調整量及び TB 溶液添加量を変更したこと
- 25 以外は、同様の操作を行った。ただし、調整量、添加量については次の通りとした。

エチレングリコール 594 g にモノラウリルホスフェート 31.3 g を加熱及び溶解し（以下、「P 3 溶液」と略記する。）、その中に TB 溶液 375 g を入れ反

- 応物を得た。この時のTB溶液とP3溶液との配合量比は、チタン原子を基準として、リン原子のモル比率が1.5に調整されたものとなっている。以下、これを「TP3-1.5触媒」と略す。本触媒を用いて実施例1と同様にポリエステル繊維の製造を行った後に、通常ローラーカード機にて開織を行い布団用カード
5 ウエップを得た。結果を表5に示した。

実施例31

- 実施例29において、TP2溶液の調整量及びTB溶液添加量を変更したこと以外は、同様の操作を行った。ただし、調整量、添加量については次の通りとした。
- 10 エチレングリコール627gにモノブチルホスフェート33.0gを加熱及び溶解し（以下、「P4溶液」と略記する。）、その中にTB溶液340gを入れ反応物を得た。この時のTB溶液とP4溶液の配合量比は、チタン原子を基準として、リン原子のモル比率が3.0に調整されたものとなっている。以下、これを「TP4-3.0触媒」と略す。本触媒を用いて実施例1と同様にポリエステル繊維の製造を行った後に、通常ローラーカード機にて開織を行い布団用カードウエ
15 ュップを得た。結果を表5に示した。

比較例17

- 実施例28において、重縮合触媒を、三酸化アンチモンの1.3%濃度エチレングリコール溶液に変更し、その投入量を4.83部とし、さらに安定剤として
20 トリメチルホスフェートの25%エチレングリコール溶液0.121部を投入したこと以外は同様の操作を行った。結果を表5に示した。

比較例18

- 実施例28において、重縮合触媒として、実施例7で調製したTB溶液のみを使用し、その投入量を1.03部としたこと以外は同様の操作を行った。この時
25 の重縮合反応時間は、95分であった。結果を表5に示した。

比較例19

- 実施例28において、重縮合触媒として、TB溶液とP1溶液とを反応させることなく、ポリエステル製造時の重縮合反応系内にTB溶液1.03部とP1溶

液 2.30 部とをそれぞれ別々に投入したこと以外は同様の操作を行った。結果を表 5 に示した。

比較例 20

実施例 29 において、重縮合触媒として、TB 溶液と P 2 溶液とを反応させる
5 ことなく、ポリエステル製造時の重縮合反応系内に TB 溶液 1.03 部と P 2 溶液 2.3 部とをそれぞれ別々に投入する以外は同様の操作を行った。結果を表 5 に示した。

10

15

20

25

表 5

| | ポリマー品質 | | | | | 詰綿 工程性 | |
|--------|--------------------------------|----------------|---------------------|------|---------|-------------|---------|
| | 触媒種 | 触媒含有量 | Ti 原子基準 P 原子モル比率 | 固有粘度 | カラー | 平均落綿 発生量 | 品質パラメータ |
| | | Ti(ppm)/P(ppm) | | | L 値/b 値 | (g/H) | |
| 実施例 28 | TP1-2.0 | 52/64 | 2.0 | 0.64 | 81/2.0 | 1 1 | 0.06 |
| 実施例 29 | TP2-2.0 | 48/60 | 2.0 | 0.64 | 81/2.2 | 6 | 0.03 |
| 実施例 30 | TP3-1.5 | 32/28 | 1.5 | 0.64 | 81/3.0 | 9 | 0.05 |
| 実施例 31 | TP4-3.0 | 152/260 | 3.0 | 0.64 | 81/2.4 | 1 0 | 0.05 |
| 比較例 17 | Sb ₂ O ₃ | 250(Sb) | - | 0.64 | 75/2.5 | 2 8 | 0.3 |
| 比較例 18 | TB 溶液 | 52/- | - | 0.64 | 81/8.0 | 2 5 | 0.2 |
| 比較例 19 | TB+P1 溶液 | 52/56 | - | 0.64 | 81/7.6 | 1 8 | 0.13 |
| 比較例 20 | TB+P2 溶液 | 52/56 | - | 0.64 | 81/7.9 | 1 9 | 0.13 |

実施例 3 2

実施例 2 2 と同じポリエチレンテレフタレートチップを乾燥し、このチップを使用し常法により、単繊維繊度 12 デシテックス、捲縮数 8 山 / 25 mm、捲縮率 30 % ポリエステル短繊維を得た。同様のチップを使用し芯成分とし、さらに同様の触媒を使用しテレフタル酸とイソフタル酸とを 80 / 20 (モル%) で混合した酸成分とブチレングリコールとを重合し、得られたポリブチレン系テレフタレート 38 % (重量%) をさらにポリブチレングリコール (分子量 2000) 62 % (重量%) と加熱反応させ、固有粘度 1.0、融点 155℃ のブロック共重合ポリエーテルエステルエラストマー (熱可塑性エラストマー) を鞘成分とし、繊維断面積比が芯 / 鞘 = 60 / 40 となるように紡糸 ~ 延伸 ~ カットを行い、芯鞘複合型 ポリエステル繊維 (芯鞘比: 60 / 40、繊維繊度 6 デシテックス、捲縮数 11 山 / 25 mm、捲縮率 8 % であった。) を得た。

上記の ポリエステル短繊維 と熱接着性複合 ポリエステル短繊維 とを重量比で 70 : 30 の割合で混綿し、ローラーカード機に 2 回通過させて混綿ウェブを得た。このウェブを一定の密度になるように型枠に入れ、循環式熱風乾燥機で 180℃ × 15 分間の熱処理を行い、密度 0.04 g / cm³、厚さ 5 cm の繊維構造体を得た。得られた該繊維構造体の特性を評価した結果を表 6 に示す。

実施例 3 3

実施例 3 2 において、モノラウリルホスフェートから代えてモノブチルホスフェートとを用いたこと以外は同様に行った。なお、添加量及び条件についても、併せて下記の通り変更した。

エチレングリコール 537 g にモノブチルホスフェート 28.3 g を加熱及び溶解し、(以下、これを「P2 溶液」と略記する。) その中に TB 溶液 43.5 g を入れて反応物を得た。この時の TB 溶液と P2 溶液との配合量比は、チタン原子を基準としてリン原子のモル比率として 2.0 に調整されたものとなっている。以下これを「TP2-2.0 触媒」と略す。この時の加熱温度は、70℃ で、反応時間は 1 時間とした。

本反応析出物を分析する為、一部の反応溶液を5 μ のフィルターでろ過し、その析出反応物を固体として採取し、その後、水洗、乾燥した。得られた析出反応物の元素濃度分析を同じように行った結果、チタン17.0%, リン21.2%で、チタン原子を基準として、リン原子のモル比率は、1.9であった。本触媒を用いて実施例11と同様にポリエステル繊維の製造を行った後にウェブ形成～熱処理を実施し繊維構造体を得た。結果を表6に示した。

実施例34

実施例32において、TP1溶液の調整量及びTB溶液添加量を変更したこと以外は、同様の操作を行った。ただし、調整量、添加量については次の通りとした。

エチレングリコール594gにモノラウリルホスフェート31.3gを加熱及び溶解し（以下、「P3溶液」と略記する。）、その中にTB溶液375gを入れ反応物を得た。この時のTB溶液とP3溶液との配合量比は、チタン原子を基準として、リン原子のモル比率が1.5に調整されたものとなっている。以下、これを「TP3-1.5触媒」と略す。本触媒を用いて実施例1と同様にポリエステル繊維の製造を行った後にウェブ形成～熱処理を実施し繊維構造体を得た。結果を表6に示した。

実施例35

実施例33において、TP2溶液の調整量及びTB溶液添加量を変更したこと以外は、同様の操作を行った。ただし、調整量、添加量については次の通りとした。

エチレングリコール627gにモノブチルホスフェート33.0gを加熱及び溶解し（以下、「P4溶液」と略記する。）、その中にTB溶液340gを入れ反応物を得た。この時のTB溶液とP4溶液の配合量比は、チタン原子を基準として、リン原子のモル比率が3.0に調整されたものとなっている。以下、これを「TP4-3.0触媒」と略す。本触媒を用いて実施例11と同様にポリエステル繊維の製造を行った後にウェブ形成～熱処理を実施し繊維構造体を得た。結果を表6に示した。

実施例 3 6

実施例 3 2 で得られたポリエステルチップと同様の触媒によりイソフタル酸及び 1, 6-ヘキサンジオールを添加共重合させたチップを用い常法に従って紡糸～延伸～カットを行い、芯鞘複合型ポリエステル繊維（芯鞘比：50/50、繊度：4.4 d
5 tex、繊維長：51mm）を得た。それ以外は、実施例 11 と同様にポリエステル短繊維の製造を行った。後にウェブ形成～熱処理を実施し繊維構造体を得た。但し、熱処理温度は 150℃とした。結果を表 6 に示した。

比較例 2 1

実施例 3 2 において、重縮合触媒を、三酸化アンチモンの 1.3%濃度エチレ
10 ングリコール溶液に変更し、その投入量を 4.83部とし、さらに安定剤としてトリメチルホスフェートの 25%エチレングリコール溶液 0.121部を投入した
こと以外は同様の操作を行った。結果を表 6 に示した。

比較例 2 2

実施例 3 2 において、重縮合触媒として、実施例 1 で調製した TB 溶液のみを
15 使用し、その投入量を 1.03部としたこと以外は同様の操作を行った。この時の重縮合反応時間は、95分であった。結果を表 6 に示した。

比較例 2 3

実施例 3 2 において、重縮合触媒として、TB 溶液と P1 溶液とを反応させる
ことなく、ポリエステル製造時の重縮合反応系内に TB 溶液 1.03部と P1 溶
20 液 2.30部とをそれぞれ別々に投入したこと以外は同様の操作を行った。結果
を表 6 に示した。

表 6

| | ポリマー品質 | | | | | 繊維構造体品質 | | |
|--------|--------------------------------|-------------------------|---------------------|------|----------------|---------|--------------|-----|
| | 触媒種 | 触媒含有量 Ti(ppm)/P(ppm) | Ti 原子基準 P 原子モル比率 | 固有粘度 | カラー L 値/b 値 | 硬さ | 繰返し圧 縮残留歪 | 硬さ班 |
| | | | | | L 値/b 値 | N | % | 級 |
| 実施例 32 | TP1-2.0 | 52/64 | 2.0 | 0.64 | 81/2.0 | 361 | 7.1 | 5 |
| 実施例 33 | TP2-2.0 | 48/60 | 2.0 | 0.64 | 81/2.2 | 363 | 8.4 | 5 |
| 実施例 34 | TP3-1.5 | 32/28 | 1.5 | 0.64 | 81/3.0 | 360 | 6.9 | 5 |
| 実施例 35 | TP4-3.0 | 152/260 | 3.0 | 0.64 | 81/2.4 | 374 | 9.3 | 5 |
| 実施例 36 | TP1-2.0 | 52/64 | 2.0 | 0.64 | 81/2.0 | 420 | 12.6 | 5 |
| 比較例 21 | Sb ₂ O ₃ | 250(Sb) | - | 0.64 | 75/2.5 | 397 | 12.4 | 3 |
| 比較例 22 | TB 溶液 | 52/- | - | 0.64 | 81/8.0 | 393 | 12 | 2 |
| 比較例 23 | TB+P1 溶液 | 52/56 | - | 0.64 | 81/7.6 | 309 | 11.1 | 3 |

産業上の利用可能性

- 本発明のポリエステル繊維構造物は、良好な色調（カラーb値）を有し、かつ品質にも優れているので、ポリエステル繊維構造物が不織布である場合は、特に食料品と接触する用途、例えば食料品の包装材料、紅茶パック、お茶パック、コーヒーフィルター等の食品用フィルター、あく取りシート、油こしシート、キッチンワイパー用シート、逆浸透膜基材用シート、衛生材料、飲料用フィルター材料などの用途において、高い実用性を有する。さらには、各種フィルター、壁紙、障子紙、名刺、各種証書、家庭用／業務用ワイパー、印刷用原紙、電気材料基材、カーペット、土木用シート、吸音断熱材、農業／園芸用シートなどの用途に用いることもできる。

- また、ポリエステル繊維構造物が詰綿である場合は、掛け布団、敷き布団、敷きパット、枕、クッションなどの寝装用繊維製品、ぬいぐるみ等の一般雑貨用中綿、ファ-や椅子の背もたれ等の家具用中綿、さらには、保温・断熱・吸音・遮音等を目的とした衣料用や産業用樹脂綿などの各種詰綿として好適である。
- さらには、ポリエステル繊維構造物が、ポリエステル短繊維からなる主体繊維と熱接着性複合短繊維とからなる繊維構造体である場合は、寝装具、家具、車輛資材（クッション材、天井材、防護材等）、衣料、フィルター材、建築／土木資材（防音材、断熱材他）、農業資材、衛生材料（ハップ材、おむつ、ナプキン等）等の用途に好適である。

請求の範囲

1. ポリエステルポリマーを主成分として含有するポリエステル繊維を含む繊維構造物であって、

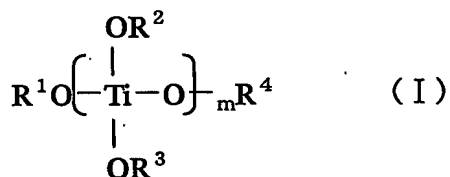
- 5 該繊維構造物が、前記ポリエステル繊維を含む不織布、前記ポリエステル繊維を含む詰綿、及びポリエステル短繊維からなる主体繊維と熱接着性複合短繊維とを含み該主体繊維と熱接着性複合短繊維の少なくともどちらか一方には前記ポリエステルポリマーが含まれる厚み5～100mmの繊維構造体からなる群より選ばれた1種の繊維構造物であって、

- 10 前記ポリエステルポリマーが、芳香族ジカルボキシレートエステルを、触媒の存在下に、重縮合して得られたものであり、

前記触媒が、下記混合物(1)及び反応生成物(2)から選ばれた少なくとも1種を含むものであって、

前記混合物(1)が、下記成分(A)及び(B):

- 15 (A)(a) 下記一般式(I):



20

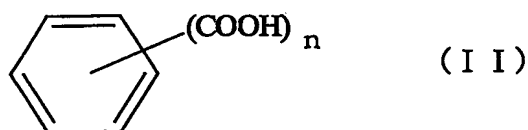
[上記式(I)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ互に独立に、1～20個の炭素原子を有するアルキル基及びフェニル基から選ばれた1種を表し、 m は1～4の整数を表し、 m が2、3又は4の整数を表すとき、2個、3個又は4個の R^2 及び R^3 は、それぞれ互に同一であってもよく、あるいは互いに異なっ

25

ていてもよい。]

により表されるチタンアルコキシド、及び

(b) 前記一般式(I)のチタンアルコキシドと、下記一般式(II):

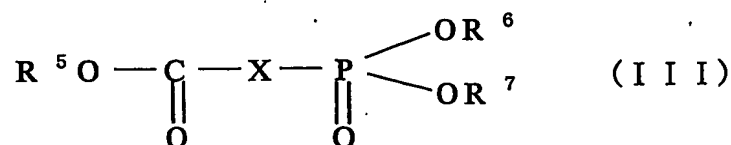


[上記式 (I I) 中、nは、2～4の整数を表す]

により表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物、
からなる群から選ばれた少なくとも1種からなるチタン化合物成分 (A) と、

(B) 下記一般式 (I I I) :

5



[但し、上記式 (I I I) 中、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、それぞれ他から独立に、1
～4個の炭素原子を有するアルキル基を表し、Xは、 $-\text{CH}_2-$ 基及び $-\text{CH}_2$ (Y)
10 Y) (但し、Yはフェニル基を表す) から選ばれた1種を表す]

により表される少なくとも1種からなるリン化合物成分 (B) との混合物であつて、

前記混合物 (1) は、前記チタン化合物成分 (A) に含まれるチタン元素のミリ
リモル値の、前記芳香族ジカルボキシレートエステルのミリ数値に対する比 (%)
15) M_{Ti} 及びリン化合物成分 (B) に含まれるリン元素のミリモル値の、前記芳香
族ジカルボキシレートエステルのモル数値に対する比 (%) M_p が、下記関係式 (i)
及び (i i) :

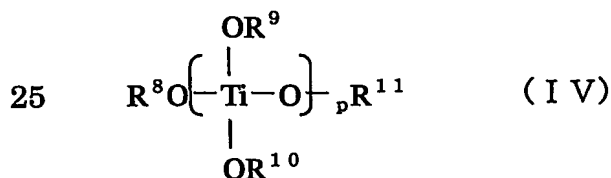
$$1 \leq M_p / M_{\text{Ti}} \leq 15 \quad (\text{i})$$

$$10 \leq M_p + M_{\text{Ti}} \leq 100 \quad (\text{i i})$$

20 を満足する配合量で用いられ、

前記反応生成物 (2) は、下記成分 (C) 及び (D) :

(C) (c) 下記一般式 (I V) :



[上記式 (I V) 中、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は、それぞれ互に独立に、1～2
0個の炭素原子を有するアルキルを表し、pは1～3の整数を示し、pが2又は
30 3であるとき、2個又は3個の R^9 及び R^{10} は、それぞれ互に同一であってもよ

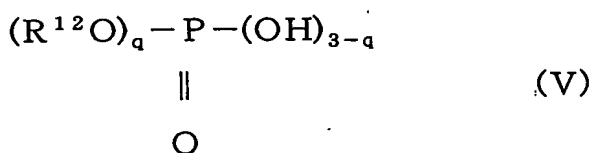
く、互に異なっているいてもよい。]

により表されるチタンアルコキシド、及び

(d) 前記一般式 (I V) のチタンアルコキシドと、前記一般式 (I I) により表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物、

5 からなる群から選ばれた少なくとも 1 種からなるチタン化合物成分 (C) と、

(D) 下記一般式 (V) :



10 [上記式 (V) において、 R^{12} は 1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキル基又は 6 ~ 20 個の炭素原子を有するアリール基を表し、 q は 1 又は 2 の整数を表す。] により表される少なくとも 1 種のリン化合物からなるリン化合物成分 (D) と、の反応生成物であることを特徴とするポリエステル繊維構造物。

2. 前記触媒用混合物 (1) の成分 (A) 及び前記触媒用反応生成物 (2) の成分 (C) の各々において、チタンアルコキシド (a) 及びチタンアルコキシド (c) の各々と、芳香族多価カルボン酸またはその無水物との反応モル比が 2 : 1 ~ 2 : 5 の範囲にある、請求の範囲第 1 項に記載のポリエステル繊維構造物。

3. 前記触媒用反応生成物 (2) において、成分 (D) の成分 (C) に対する反応量が、成分 (D) に含まれるリン原子のモル量の成分 (C) に含まれるチタン原子のモル量の比 (P/Ti) に換算して、1 : 1 ~ 3 : 1 の範囲内にある、請求の範囲第 1 項に記載のポリエステル繊維構造物。

4. 前記反応生成物 (2) 用一般式 (V) のリン化合物が、モノアルキルホスフェートから選ばれる、請求の範囲第 1 項に記載のポリエステル繊維構造物。

5. 前記芳香族ジカルボキシレートエステルが、芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと、アルキレングリコールエステルとのエステル交換反応により製造されたものである、請求の範囲第 1 項に記載のポリエステル繊維構造物。

6. 前記芳香族ジカルボン酸が、テレフタル酸、1, 2-ナフタレンジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジ

- カルボン酸またはそのエステル形成性誘導体から選ばれ、前記アルキレングリコールが、エチレングリコール、ブチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサンメチレングリコール、ドデカンメチレングリコールから選ばれる、請求の範囲第1項に記載のポリ
- 5 エステル繊維構造物。
7. 前記ポリエステルポリマーが $L^*a^*b^*$ カラー表色系 (JIS Z 8729) に基づく77~85の L^* 値と、2~5の b^* を有する、請求の範囲第1項に記載のポリエステル繊維構造物。
8. 前記熱接着性複合短繊維が、熱融着性ポリマーと繊維形成性熱可塑性ポリ
- 10 ーからなり、熱融着性ポリマーが繊維の表面に露出している、請求の範囲第1項に記載のポリエステル繊維構造物。
9. 前記熱接着性複合短繊維が、サイドバイサイド型構造を有する、請求の範囲第1項に記載のポリエステル繊維構造物。
10. 前記熱接着性複合短繊維が、同心又は偏心芯鞘構造を有し、その同心又は
- 15 偏心芯部が前記繊維形成性熱可塑性ポリマーにより形成され、かつ同心又は偏心鞘部が熱融着性ポリマーにより形成されている、請求の範囲第1項に記載のポリエステル繊維構造物。
11. 前記繊維形成性熱可塑性ポリマーが前記ポリエステルポリマーである、請求の範囲第1項に記載のポリエステル繊維構造物。
- 20 12. 前記熱融着性ポリマーが、ポリウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、非弾性ポリエステル系単一重合体及び共重合体、ポリオレフィン系単一重合体及び共重合体、及びポリビニルアルコール系ポリマーから選ばれる、請求の範囲第1項に記載のポリエステル繊維構造物。
13. 主体繊維が前記ポリエステルポリマーからなる、請求の範囲第1項に記載
- 25 のポリエステル繊維構造物。
14. 厚み5~100mmの繊維構造体が、該繊維構造体内部において、熱接着性複合短繊維と主体繊維との接触点及び／又は熱接着性複合短繊維同士の接触点の少なくとも一部に熱固着している、請求の範囲第1項に記載のポリエステル繊維

維構造物。

15. 食品と接触する用途に用いられる、請求の範囲第1項に記載のポリエステル繊維構造物。

5

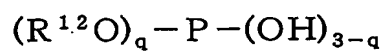
10

15

20

25

(V)



- 5 $R^1 \sim R^4 = C_1 - C_{20}$ アルキル又はフェニル、 $m = 1 \sim 4$ 、 $n = 2 \sim 4$ 、 $R^5 \sim R^7 = C_1 - C_4$ アルキル、 $X = -CH_2-$ 又は $-CH(ph)-$ 、 $R^8 \sim R^{11} = C_1 - C_{20}$ アルキル、 $p = 1 \sim 3$ 、 $R^{12} = C_1 - C_{20}$ アルキル又は $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $q = 1$ 又は 2 。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/16752

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ D04H1/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ D04H1/00-18/00, D01F8/00-8/18, D01F1/00-6/96, 9/00-9/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1926-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2004 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2004 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2004 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPIL

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-------------------------|
| X Y | WO 01/00706 A (Teijin Ltd.), 04 January, 2001 (04.01.01), Claims; examples & EP 1110988 A & US 6593447 B | 1-7, 13, 15 8-12, 14 |
| X Y | JP 2000-319370 A (Teijin Ltd.), 21 November, 2000 (21.11.00), Claims; Par. Nos. [0006], [0016]; examples (Family: none) | 1-7, 13, 15 8-12, 14 |
| X Y | JP 54-45397 A (Teijin Ltd.), 10 April, 1979 (10.04.79), Claims; page 4, upper left column; page 4, lower left column; page 5, upper right column; examples (Family: none) | 1-7, 13, 15 8-12, 14 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

Date of the actual completion of the international search
26 April, 2004 (26.04.04)

Date of mailing of the international search report
18 May, 2004 (18.05.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16752

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-------------|--|-----------------------------------|
| X Y A | JP 2001-323054 A (SK Chemical Co., Ltd.), 20 November, 2001 (20.11.01), Claims; examples & EP 1156070 A & US 2001/0056173 A | 1, 5-7, 13, 15 8-12, 14 2-4 |
| Y | JP 9-119051 A (Nippon Polyester Co., Ltd.), 06 May, 1997 (06.05.97), Claims; Par. Nos. [0013], [0011]; examples (Family: none) | 8-12, 14 |
| P, X | JP 2003-119270 A (Teijin Ltd.), 23 April, 2003 (23.04.03), Claims; Par. Nos. [0020], [0038], [0039]; examples (Family: none) | 1-15 |
| A | JP 59-46258 B (Teijin Ltd.), 12 November, 1984 (12.11.84), Claims; examples (Family: none) | 1-15 |
| A | JP 54-43295 A (Teijin Ltd.), 05 April, 1979 (05.04.79), Full text (Family: none) | 1-15 |
| A | JP 53-106751 A (Akzo N.V.), 18 September, 1978 (18.09.78), Claims; page 2, upper right column; page 5, upper right column & US 4254018 A | 1-15 |

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO3/16752

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ D04H1/42

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ D04H1/00-18/00
 D01F8/00-8/18
 D01F1/00-6/96, 9/00-9/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPIL

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|-----------------------|
| X | WO 01/00706 A (帝人株式会社) | 1-7, |
| Y | 2001.01.04, 特許請求の範囲, 実施例 & EP 1110988 A & US 6593447 B | 13, 15 8-12, 14 |
| X | JP 2000-319370 A (帝人株式会社) | 1-7, |
| Y | 2000.11.21, 特許請求の範囲, 【0006】, 【0016】., 実施例 (ファミリーなし) | 13, 15 8-12, 14 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.04.2004

国際調査報告の発送日

18.5.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

平井 裕彰

4S

3340

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

| C (続き). 関連すると認められる文献 | | |
|----------------------|--|-------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| X | JP 54-45397 A (帝人株式会社) 1979.04.10, 特許請求の範囲, 第4頁左上欄, | 1-7 13, 15 |
| Y | 第4頁左下欄, 第5頁右上欄, 実施例 (ファミリーなし) | 8-12, 14 |
| X | JP 2001-323054 A (エスケー ケミカルズ カンパニー リミテッド) | 1, 5-7, 13, 15 |
| Y | 2001.11.20, 特許請求の範囲, 実施例 & EP 1156070 A & US 2001/0056173 A | 8-12, 14 |
| A | | 2-4 |
| Y | JP 9-119051 A (日本ポリエステル株式会社) 1997.05.06, 特許請求の範囲, 【0013】, 【0011】, 実施例 (ファミリーなし) | 8-12, 14 |
| PX | JP 2003-119270 A (帝人株式会社) 2003.04.23, 特許請求の範囲, 【0020】, 【0038】, 【0039】, 実施例 (ファミリーなし) | 1-15 |
| A | JP 59-46258 B (帝人株式会社) 1984.11.12, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミ リーなし) | 1-15 |
| A | JP 54-43295 A (帝人株式会社) 1979.04.05, 全文 (ファミリーなし) | 1-15 |
| A | JP 53-106751 A (アクゾ・エヌ・ヴェー) 1978.09.18, 特許請求の範囲, 第2頁右上欄, 第5頁右上欄 & US 4254018 A | 1-15 |